

Entwicklung Donor-Akzeptor substituierter Chromophore für die nichtlineare Optik

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von
Jürgen Wichern
aus Zeven

1. Referent: Prof. Dr. P. Boldt

2. Referent: Prof. Dr. W. Grahn

eingereicht am: 16.09.1999

mündliche Prüfung am: 15.12.1999

2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe von
Herrn Prof. Dr. P. Boldt
am Institut für Organische Chemie
der Technischen Universität Braunschweig angefertigt.

Herrn Prof. Dr. P. Boldt danke ich für die Themenstellung,
für wertvolle Anregungen und Diskussionen sowie für die stete
Unterstützung meiner Arbeit.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe
danke ich für ihre Diskussionsbereitschaft
und die angenehme Atmosphäre.

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

P. Boldt, G. Bourhill, C. Bräuchle, Y. Jin, R. Kammler, C. Müller, J. Rase, J. Wichern: Tricyanoquinodimethane derivatives with extremely large second-order optical nonlinearities, *J. Org. Chem., Chem. Commun.*, **1996**, 793-795.

M. Dörr, R. Zentel, P. Boldt, J. Wichern, M. Eich, M. Sprave, J. Vydra: High Tg NLO-polymers by functionalization of reactive precursors, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **1995**, 2527, 105-115.

M. Blenkle, P. Boldt, C. Bräuchle, W. Grahn, I. Ledoux, H. Nerenz, S. Stadler, J. Wichern, J. Zyss: Chalcogens as electron donors for selected nonlinear optic phores, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1996**, 1377-1384.

J. Wichern, P. Boldt, S. Zippel, M. Dörr, R. Zentel, C. Bräuchle, R. Dietrich, K. Meerholz: Tricyanoquinodimethane-derived chromophores for second-order nonlinear optical polymers, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **1996**, 2852, 2-10.

K. Meerholz, R. Bittner, C. Bräuchle, P. Boldt, T. Kirchberger, J. Wichern: Use of high- β nonlinear-optical chromophores in photorefractive polymers, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **1996**, 2852, 74-80.

I. Cazenobe, I. Ledoux, J. Zyss, P. Boldt, J. Wichern, T. H. Kirchberger, J. Rase: High electro-optic response in polymer doped with novel chromophores with good thermal and orientational stability, *Opt. Mater.*, **1998**, 9, 280-285.

M. Dörr, R. Zentel, R. Dietrich, K. Meerholz, C. Bräuchle, J. Wichern, S. Zippel, P. Boldt: Reactions on Vinyl Isocyanate/Maleimide Copolymers: NLO-functionalized Polymers with High Glass Transitions for Nonlinear Optical Applications, *Macromolecules*, **1998**, 31, 1454-1465.

R. Dietrich, K. Meerholz, C. Bräuchle, J. Wichern, P. Boldt: Phase-matched second-harmonic generation due to anomalous dispersion: tailoring of the refractive indices in three-component systems, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 280, 119-126.

Tagungsbeiträge

J. Wichern, P. Boldt, S. Zippel, M. Dörr, R. Zentel, C. Bräuchle, R. Dietrich, K. Meerholz: Tricyanoquinodimethane-derived chromophores for second-order nonlinear optical polymers, SPIE Annual Meeting in Denver, Colorado, 4. - 9. Aug. 1996

P. Boldt, J. Wichern, A. Rössler, C. Ernst, K. Meerholz, C. Bräuchle, Y. Jin, G. Bourhill: β -Optimierung durch Erhöhung des Polymethincharakters in Chromophoren für die nichtlineare Optik, Photonik Symposium (VW-Stiftung), Schwäbisch Hall-Hessental, 7. - 9.10.1996

M. Blenkle, J. Wichern, D. Lupo, W. Hickel: Donor-Acceptor substituted Thienoacenes, Int. Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, Merseburg, 10. - 15. 7. 1994

1	Einleitung.....	1
1.1	Grundlagen der nichtlinearen Optik (NLO)	1
1.1.1	NLO-Effekte auf molekularer Ebene	3
1.1.1.1	Frequenzverdopplung (SHG)	4
1.1.1.2	Das 2-Niveau-Modell.....	6
1.1.2	NLO-Effekte in makroskopischen Materialien	8
1.1.2.1	Der lineare elektrooptische Effekt (Pockels-Effekt)	10
1.2	Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in NLO-Chromophoren.....	13
1.2.1	Das Konzept der Bindungslängen-Alternanz (BLA)	14
1.3	Experimentelle Methoden zur Bestimmung der NLO-Aktivität	16
1.3.1	Electric Field Induced Second Harmonic Generation (EFISH)	17
1.3.2	Feld-Ellipsometrie (Ellipsometrische Reflexionsmethode)	18
1.4	Organische NLO-Materialien mit hoher optischer Nichtlinearität.....	19
1.4.1	Organische Chromophore	19
1.4.2	Makroskopische (Bulk-) Materialien	20
1.4.2.1	Gepolte Polymere.....	21
1.5	Aufgabenstellung.....	22
2	Synthetischer Teil.....	25
2.1	Synthese der Thieno-Acen-verbrückten Chromophore	25
2.1.1	Überblick.....	25
2.1.2	Chromophore mit Chalcogen-Donorgruppen	29
2.1.2.1	Thieno[3,2- <i>b</i>]thiophen-Chromophore mit Chalcogen-Donorgruppen.....	29
2.1.2.2	Chromophore mit Alkylthio-Donorgruppe	31
2.1.2.3	Darstellung der höheren anellierten Thiophensysteme mit Formyl-, Dicyanovinyl- und Tricyanovinyl-Akzeptoren	32
2.1.3	Chromophore mit Alkylamino-Donorgruppen	35
2.1.4	Anbindbare Derivate der Chromophore mit Alkylthio- und Alkylamino-Donoren	41
2.1.5	Chromophore mit Dialkylhydrazonomethyl-Donorgruppen.....	44
2.1.6	Synthese kurzweilig absorbierender Chromophore zur Frequenzverdopplung ...	47
2.2	Synthese der Pyrazolonchromophore.....	50
2.2.1	Überblick.....	50
2.2.1.1	Farbstoffe	52
2.2.1.2	Mechanismus der Farbgebung	54
2.2.2	Pyrazolon-Derivate als NLO-Chromophore	56

2.2.2.1	Synthese Thiophen-verbrückter Chromophore.....	58
2.2.2.2	Synthesen anbindungsfähiger Pyrazolon-Farbstoffe	61
2.2.3	Pyrazolidin-3,5-dion -Derivate als NLO-Chromophore.....	67
2.3	Synthese der Chromophore mit Tricyanochinodimethan-Akzeptor	70
2.3.1	Überblick	70
2.3.2	Reaktionen von Azolen mit TCNQ	77
2.3.3	Synthese Thiophen-verbrückter TCQ-Chromophore	79
2.3.3.1	Darstellung von 2-[4-(Cyano{5-[4-(4-methylpentyl)piperidino]-2-thienyl}-methylen)-2,5-cyclohexadienyliden]malononitril (99).....	79
2.3.4	Darstellung von 2-(4-{ Cyano[5-hexadecylsulfanyl]thieno-[3,2- <i>b</i>]thiophen-2-yl]-methylen)-2,5-cyclohexadienyliden)-malononitril (102).....	80
2.3.5	Versuche zur Darstellung von TCQ-Thieno[3,2- <i>b</i>]thiophen-Chromophoren mit Amino-Donor.....	82
2.3.6	Synthese von 2-{4-[Cyano(5-{ (<i>E</i>)-2-[4-(diethylamino)phenyl]-1-ethenyl}-2-thienyl)methylen]-2,5-cyclohexadienyliden} malononitril (103)	82
2.3.6.1	Darstellung von 2-{4-[Cyano(5-{ (<i>E</i>)-2-[4-(dioctylamino)phenyl]-1-ethenyl}-2-thienyl)methylen]-2,5-cyclohexadienyliden} malononitril (105)	83
2.3.6.2	Darstellung von 2-[4-[Cyano{4-[ethyl(2-hydroxyethyl)amino]-phenyl-methylen)- 2,5-cyclohexadienyliden]malononitril (106).....	84
2.4	Synthese von NLO-Copolymeren mit OH-derivatisierten Chromophoren .	85
3	Ergebnisse	86
3.1	EFISH-Messungen.....	86
3.1.1	Thieno-Acen-verbrückte Chromophore	87
3.1.2	Thieno[3,2- <i>b</i>]thiophen-Chromophore mit Chalcogen-Donorgruppen	93
3.1.3	Blautransparente NLOphore (SHG-Chromophore).....	95
3.1.4	Pyrazol-Chromophore.....	97
3.1.5	Chromophore mit Tricyanochinodimethan-Akzeptor	99
3.2	NLO-Aktivität in Polymeren	103
3.2.1	Messung der EO-Koeffizienten (r_{33}) von Tricyanochinodimethan-Chromophoren in <i>host/guest</i> -dotierten Polymeren	103
3.2.2	Bestimmung der SHG-Koeffizienten (d_{33}) von NLO-Polymeren	110
3.3	Kovalente Fixierung derivatisierter NLOphore in Polymeren.....	112
4	Zusammenfassung und Ausblick	121

5	Experimenteller Teil	127
5.1	Allgemeine Angaben	127
5.2	Synthese der Pyrazolonchromophore.....	130
5.2.1	2-[4-(Dibutylamino)phenyl]-2-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -4-pyrazolyliden)acetonitril (79)	130
5.2.2	2-(3-Methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -4-pyrazolyliden)-2-(5-piperidino-2-thienyl)acetonitril (62).....	132
5.2.3	2-(3-Methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -4-pyrazolyliden)-2-(5-methylsulfanylmthieno[3,2- <i>b</i>]thiophen-2-yl)acetonitril (63)	134
5.2.4	2-(3-Methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -4-pyrazolyliden)-2-(5-[4-(4-methylpentyl)piperidino]thieno[3,2- <i>b</i>]thiophenyl)acetonitril (64) ...	136
5.2.5	(5-{(<i>E</i>)-2-[4-(Diethylamino)phenyl]-1-ethenyl}-2-thienyl)(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -4-pyrazolyliden)methylcyanid (65).....	138
5.2.6	(5-{(<i>E</i>)-2-[4-(Diethylamino)phenyl]-1-ethenyl}-2-thienyl)(3,5-dioxo-1,2-diphenyltetrahydro-1 <i>H</i> -4-pyrazolyliden)methylcyanid (82)	140
5.2.7	2-(4-Hydrazinophenyl)-1-ethanol (83).....	142
5.2.8	1-[4-(2-Hydroxyethyl)phenyl]-3-methyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -4-pyrazolon (87).....	143
5.2.9	3-Methyl-1-{4-[2-(tetrahydro-2 <i>H</i> -2-pyranyloxy)ethyl]phenyl}-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -5-pyrazolon (88).....	145
5.2.10	2-(3-Methyl-5-oxo-1-{4-[2-(tetrahydro-2 <i>H</i> -2-pyranyloxy) ethyl]phenyl}-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -4-pyrazolyliden)malononitril (76).....	146
5.2.11	2-{1-[4-(2-Hydroxyethyl)phenyl]-3-methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -4-pyrazolyliden}-2-(5-piperidino-2-thienyl)acetonitril (77)	147
5.2.12	2-{4-[Ethyl(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}-2-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -4-pyrazolyliden)acetonitril (67)	149
5.2.13	2-[5-((<i>E</i>)-2-{4-[6-Hydroxyhexyl(methyl)amino]phenyl}-1-ethenyl)-2-thienyl]-2-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -4-pyrazoliden)acetonitril (69).....	151
5.2.14	1-Phenyl-3-[4-(tetrahydro-2 <i>H</i> -2-pyranyloxy)butyl]-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -5-pyrazolon (71).....	153
5.2.15	2-{5-Oxo-1-phenyl-3-[4-(tetrahydro-2 <i>H</i> -2-pyranyloxy)butyl]-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -4-pyrazolyliden}malononitril (72)	154
5.2.16	4-{[4-(Diethylamino)phenyl]imino}-1-phenyl-3-[4-(tetrahydro-2 <i>H</i> -2-pyranyloxy)butyl]-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -5-pyrazolon (89)	155
5.2.17	4-{[4-(Diethylamino)phenyl]imino}-3-(4-hydroxybutyl)-1-phenyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -5-pyrazolon (75).....	157
5.2.18	2-[4-(Diethylamino)phenyl]-2-{5-oxo-1-phenyl-3-[4-(tetrahydro-2 <i>H</i> -2-pyranyloxy)butyl]-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -4-pyrazolyliden}acetonitril (116)	159

5.2.19	2-[4-(Diethylamino)phenyl]-2-[3-(4-hydroxybutyl)-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -4-pyrazolyliden]acetonitril (73).....	161
5.3	Synthese der Thieno[3,2-<i>b</i>]thiophen-Derivate mit Chalcogen-Donorgruppen.....	163
5.3.1	2-(Methylselanyl)thieno[3,2- <i>b</i>]thiophen (13)	163
5.3.2	2-(Methyltellanyl)thieno[3,2- <i>b</i>]thiophen (14)	164
5.3.3	2-(5-Methoxythieno[3,2- <i>b</i>]thiophen-2-yl)-1,1,2-ethylentricarbonitril (15).....	165
5.3.4	2-[5-(Methylsulfanyl)thieno[3,2- <i>b</i>]thiophen-2-yl]-1,1,2-ethylentricarbonitril (16).....	166
5.3.5	2-[3-(Thieno[3,2- <i>b</i>]thiophen-2-ylsulfanyl)propoxy]tetrahydro-2 <i>H</i> -pyran (40) ..	167
5.3.6	2-{5-[(Hydroxypropyl)sulfanyl]thieno[3,2- <i>b</i>]thiophen-2-yl}-1,1,2-ethylentricarbonitril (42).....	168
5.3.7	2-[5-(Methylselanyl)thieno[3,2- <i>b</i>]thiophen-2-yl]-1,1,2-ethylentricarbonitril (17).....	170
5.3.8	2-[5-(Methyltellanyl)thieno[3,2- <i>b</i>]thiophen-2-yl]-1,1,2-ethylentricarbonitril (18).....	171
5.4	Synthese der Thieno-Acen-verbrückten Chromophore.....	173
5.4.1	2-[(5-Piperidino)-2-thienyl]-1,1,2-ethylentricarbonitril (27)	173
5.4.2	4-(4-Methylpentyl)-1-thieno[3,2- <i>b</i>]-thiophen-2-ylpiperidin (34)	174
5.4.3	2-{5-[4-(4-Methylpentyl)piperidino]thieno-[3,2- <i>b</i>]-thiophen-2-yl}-1,1,2-ethylentricarbonitril (35).....	176
5.4.4	3-(1-Thieno[3,2- <i>b</i>]thiophen-2-yl-4-piperidyl)-1-propanol (43).....	177
5.4.5	4-[3-(Tetrahydro-2 <i>H</i> -2-pyraniloxy)propyl]-1-thieno[3,2- <i>b</i>]thiophen-2-ylpiperidin (44)	179
5.4.6	2-{5-[4-(3-Hydroxypropyl)piperidino]thieno-[3,2- <i>b</i>]thiophen-2-yl}-1,1,2-ethylentricarbonitril (45).....	180
5.4.7	2-[5-(Methylsulfanyl)-2-thienyl]-1,1,2-ethylentricarbonitril (19)	181
5.4.8	Didithieno[3,2- <i>b</i> :2,3- <i>d</i>]thiophen-2-yl-disulfid (36)	183
5.4.9	2-(Hexadecylsulfanyl)dithieno[3,2- <i>b</i> :2,3- <i>d</i>]thiophen (20)	184
5.4.10	2-(Hexadecylsulfanyl)dithieno[3,2- <i>b</i> :2,3- <i>d</i>]thiophen-2-carbaldehyd(22)	186
5.4.11	2-{[6-(Hexadecylsulfanyl)dithieno[3,2- <i>b</i> :2,3- <i>d</i>]thiophen-2-yl]methylen}malononitril (23).....	188
5.4.12	2-[6-(Hexadecylsulfanyl)dithieno[3,2- <i>b</i> :2,3- <i>d</i>]thiophen-2-yl]-1,1,2-ethylentricarbonitril (21)	189
5.4.13	2-(Hexadecylsulfanyl)thieno[3,2- <i>b</i>]thieno-[2',3':4,5]thieno-[2,3- <i>d</i>]thiophen (25).....	191
5.4.14	2-(Hexadecylsulfanyl)thieno[3,2- <i>b</i>]thieno[2',3':4,5]thieno[2,3- <i>d</i>]-thiophen-2-yl]-1,1,2-ethylentricarbonitril (26)	192
5.4.15	Dithieno[3,2- <i>b</i> :2,3- <i>d</i>]thiophen-2-thiol (37)	194

5.4.16	1-Dithieno[3,2- <i>b</i> : 2,3- <i>d</i>]thiophen-2-yl-4-(4-methylpentyl)piperidin (38).....	195
5.4.17	2-{6-[4-(4-Methylpentyl)piperidino]dithieno[3,2- <i>b</i> : 2,3- <i>d</i>]thiophen-2-yl}- 1,1,2-ethylentricarbonitril (39).....	196
5.4.18	2-(5-{[(<i>E</i>)-2,2-Dimethylhydrazono]methyl}-2-thienyl)-1,1,2-ethylen- tricarbonitril (46).....	198
5.4.19	Thieno[3,2- <i>b</i>]thiophen-2-carbaldehyd-2,2-dibutylhydrazon (47)	200
5.4.20	2-(5-{[(<i>E</i>)-2,2-Dibutylhydrazono]methyl}thieno[3,2- <i>b</i>]thiophen-2-yl)- 1,1,2-ethylentricarbonitril (48).....	201
5.4.21	Dithieno[3,2- <i>b</i> :2,3- <i>d</i>]thiophen-2-carbaldehyd-2,2-dibutylhydrazon (49)	203
5.4.22	2-(6-{[(<i>E</i>)-2,2-Dibutylhydrazono]methyl}dithieno[3,2- <i>b</i> :2,3- <i>d</i>]thiophen-2-yl)- 1,1,2-ethylentricarbonitril (50).....	204
5.4.23	Thieno[3,2- <i>b</i>]thieno[2',3':4,5]thieno[2,3- <i>d</i>]thiophen-2-carbaldehyd (51)	206
5.4.24	Thieno[3,2- <i>b</i>]thieno[2',3':4,5]thieno[2,3- <i>d</i>]thiophen-2-carbaldehyd- 2,2-dibutylhydrazon (52).....	207
5.4.25	2-(6-{[(<i>E</i>)-2,2-Dibutylhydrazono]methyl}thieno[3,2- <i>b</i>]thieno[2',3':4,5]- thieno[2,3- <i>d</i>]thiophen-2-yl)-1,1,2-ethylentricarbonitril (53).....	209
5.5	Synthese der Chromophore mit Tricyanochinodimethan-Akzeptor.....	211
5.5.1	2-{4-[Cyano(5-{(<i>E</i>)-2-[4-(diethylamino)phenyl]-1-ethenyl}-2-thienyl) methylen]-2,5-cyclohexadienyliden}malononitril (103).....	211
5.5.2	<i>N,N</i> -Dioctyl- <i>N</i> -(4-[(<i>E</i>)-2-(2-thienyl)-1-ethenyl]-phenyl)amin (104)	213
5.5.3	2-{4-[Cyano(5-{(<i>E</i>)-2-[4-(dioctylamino)phenyl]-1-ethenyl}-2-thienyl) methylen]-2,5-cyclohexadienyliden}malononitril (105).....	214
5.5.4	2-(4-[Cyano{4-[ethyl(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}methylen]- 2,5-cyclohexadienyliden)malononitril (106).....	216
5.5.5	4-(4-Methylpentyl)-1-(2-thienyl)piperidin (98)	218
5.5.6	2-[4-(Cyano{5-[4-(4-methylpentyl)piperidino]-2-thienyl}methylen)- 2,5-cyclohexadienyliden]malononitril (99).....	219
5.5.7	2-(Hexadecylsulfanyl)thieno[3,2- <i>b</i>]thiophen (101)	222
5.5.8	2-(4-{Cyano[5-(hexadecylsulfanyl)thieno[3,2- <i>b</i>]thiophen-2-yl]methylen}- 2,5-cyclohexadienyliden)malononitril (102).....	224
5.5.9	2-(1,2-Dimethyl-1 <i>H</i> -3-indolyl)-1,1,2-ethylentricarbonitril (97)	226
5.5.10	2-{4-[Cyano(1,2,5-trimethyl-1 <i>H</i> -3-pyrrolyl)methylen]- 2,5-cyclohexadienyliden}malononitril (95)	228
5.5.11	2-{4-[Cyano(1,2-dimethyl-1 <i>H</i> -3-indolyl)methylen]-2,5-cyclohexadienyliden}- malononitril (96)	230
5.6	Synthese blautransparenter Chromophore zur Frequenzverdopplung	232
5.6.1	2-(Methylsulfanyl)-5-[(1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluorobutyl)sulfonyl]- thieno[3,2- <i>b</i>]thiophen (56)	232
5.6.2	2-(Methylsulfanyl)dithieno-[3,2- <i>b</i> :2,3- <i>d</i>]thiophen (117)	233

5.6.3	2-(Methylsulfanyl)-6-(methylsulfonyl)dithieno[3,2- <i>b</i> :2,3- <i>d</i>]thiophen (55).....	235
6	Literaturverzeichnis	237
7	Abkürzungen.....	245

1 Einleitung

Die Übertragung großer Datenmengen ist in der modernen Informationsgesellschaft die Grundlage des notwendigen globalen Informationsaustausches. Die Verarbeitung von Sprache, Texten und Bildern in der Telekommunikation verlangt zunehmend nach Datenübertragungsraten, die auf rein elektronischer Basis nicht mehr bewältigt werden können. Photonen, ohne Masse und Ladung, haben als Träger von Informationen Vorteile gegenüber den Elektronen, denn sie werden weniger stark gedämpft und können z.B. in optischen Fasern ohne gegenseitige Beeinflussung übertragen werden. Die Bandbreiten sind dabei um mehrere Größenordnungen höher als bei rein elektronischer Übertragung. Die Photonik als Kombination von Optik und Elektronik stellt dabei eine Schlüsseltechnologie des Informationszeitalters dar^[1].

Die nichtlineare Optik (NLO) hat grundlegende Bedeutung beim Übergang von der Mikroelektronik zur Photonik, der gegenwärtig stattfindet und sich in den nächsten Jahren fortsetzen wird. Während der vergangenen 15 Jahre hat insbesondere die Untersuchung der nichtlinear-optischen Eigenschaften *organischer* Materialien entsprechend der Vielfalt dieser Systeme stark zugenommen. Inzwischen spielen sie eine bedeutende Rolle auch in technischen Anwendungen, und die Gründe dafür liegen sicherlich nicht zuletzt im Potential der organischen Synthesechemie, das sich seit Beginn des letzten Jahrhunderts entwickelt hat. Dabei spielte von Anfang an die Chemie der Farbstoffe eine herausragende Rolle. Aus ihr hat sich die organische Synthese ursprünglich entwickelt, und das frühe kommerzielle Interesse an Färbemitteln hat die Entwicklung bedeutend beschleunigt. Selbst die Arzneimittelforschung hat ihre Anfänge in der Farbenchemie und ist Ende des 19. Jahrhunderts aus dieser hervorgegangen. Und gegenwärtig finden viele organische Farbstoffe, die teilweise vor vielen Jahrzehnten entwickelt worden sind, als sogenannte funktionelle Farbstoffe^[2] neue zukunftssträchtige Anwendungen. Durch ihre hohen optischen Nichtlinearitäten und die oftmals gute und mit Hilfe der Synthesechemie effizient optimierbare mechanische, thermische und (photo-)chemische Stabilität sind sie geeignete Komponenten für optische und optoelektronische Bauelemente.

Während die NLO-Effekte anorganischer Kristalle mit elektronischen Bandstrukturen interpretiert werden müssen und somit eher die Betrachtung kristalliner Überstrukturen erforderlich machen, kann in organischen Systemen die Herkunft nichtlinear-optischer Effekte der molekularen Ebene zugeordnet werden, d.h. (virtuellen) Elektronenanregungen

in individuellen Molekülen. Die Ursache für die hohen optischen Nichtlinearitäten vieler organischer Verbindungen wird im wesentlichen auf das π -Elektronensystem in ungesättigten Systemen zurückgeführt. Die relativ schwach gebundenen und über große Molekülbereiche delokalisierbaren Elektronen sind durch elektrische Felder leicht beeinflussbar. Die Anregungscharakteristik ungesättigter Systemen ist z.B. durch Substituenteneinflüsse in weiten Bereichen variierbar. Dies erlaubt es dem Chemiker, mit Hilfe gezielter Synthesen Chromophore zu entwickeln und zu optimieren, die die Forderungen nach Effizienz und Stabilität immer besser erfüllen.

In diesem Sinne befaßt sich die vorliegende Arbeit mit dem Design und der Synthese neuer NLO-Chromophore (NLOphore), um damit einen Beitrag zur Entwicklung organischer Chromophor-Polymer-Systeme für photonische Anwendungen zu leisten.

1.1 Grundlagen der nichtlinearen Optik (NLO)

Im Gegensatz zur linearen (oder klassischen) Optik, sind die optischen Eigenschaften eines Materials, z.B. der Brechungsindex, nicht mehr nur eine Funktion der Wellenlänge des verwendeten Lichts und damit quasi Materialkonstanten. Bei großen Feldstärken sind sie zusätzlich von der Intensität des einfallenden Lichts abhängig. Die nichtlineare Optik befaßt sich also mit optischen Materialeigenschaften, die durch das einwirkende Licht selbst verändert werden. Während konventionelle Lichtquellen keine meßbaren nichtlinear-optischen Effekte hervorrufen können, hat sich kurz nach der Erfindung des Lasers im Jahre 1960^[3] und parallel mit dessen Fortentwicklung die Forschung rasch auf das Gebiet der nichtlinearen Optik ausgedehnt. Erst der Laser hat, in seiner Eigenschaft als Quelle für intensives und hochkohärentes Licht, die experimentelle Untersuchung der nichtlinear-optischen Eigenschaften geeigneter Materialien möglich gemacht und den Weg bereitet, deren Potential für zahlreiche neue Anwendungen in der optischen Signalverarbeitung zu erschließen.

1.1.1 NLO-Effekte auf molekularer Ebene

Bei der Ausbreitung von Licht durch ein transparentes Dielektrikum findet eine Wechselwirkung zwischen den Teilchen des Materials und dem elektrischen Feld des Lichts statt, die zu einer nahezu momentanen Verschiebung der Elektronendichte in den Molekülen führt. Diese Polarisierung induziert einen molekularen Dipol μ_i , dessen Betrag bei geringen Feldstärken dem Betrag des Feldes proportional ist. Aus dieser Proportionalität ergibt sich eine (Material-)Kenngröße, die molekulare Polarisierbarkeit α :

$$\mu_i = \alpha \cdot E \quad (1)$$

Die induzierten molekularen Dipole oszillieren mit dem anregenden Wechselfeld und senden ihrerseits ein elektromagnetisches Feld aus, daß gegenüber der absorbierten Strahlung phasenverschoben ist. Dadurch wird die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts in Abhängigkeit vom Material verringert. Quantitativ wird dies durch die Brechzahl n erfaßt, die ein Material durch das Verhältnis von Vakuumlichtgeschwindigkeit c_0 zur materieabhängigen Lichtgeschwindigkeit c kennzeichnet:

$$n = \frac{c_0}{c} \quad (2)$$

Schwache elektrische Felder führen zu einer der Feldstärke proportionalen Auslenkung der Elektronen im Material. Wird zur Anregung intensives Laserlicht verwendet, folgt die Auslenkung der Elektronen jedoch nicht mehr linear der Anregung, vergleichbar der mechanischen Überdehnung einer Feder bis außerhalb ihres elastischen Bereiches. Die nichtlineare Polarisierung kann durch die Entwicklung von Gl. (1) in eine Taylor-Reihe veranschaulicht werden.

$$\mu_i = \alpha \cdot E + \beta \cdot E^2 + \gamma \cdot E^3 + \dots \quad (3)$$

Die Koeffizienten β und γ werden als Hyperpolarisierbarkeiten 1. und 2. Ordnung be-

zeichnet. Deren Beträge sind, verglichen mit der linearen Polarisierbarkeit α , um etwa 10 bzw. 17 Größenordnungen kleiner und erst ab Feldstärken von 10^3 bis 10^4 V/cm relevant.

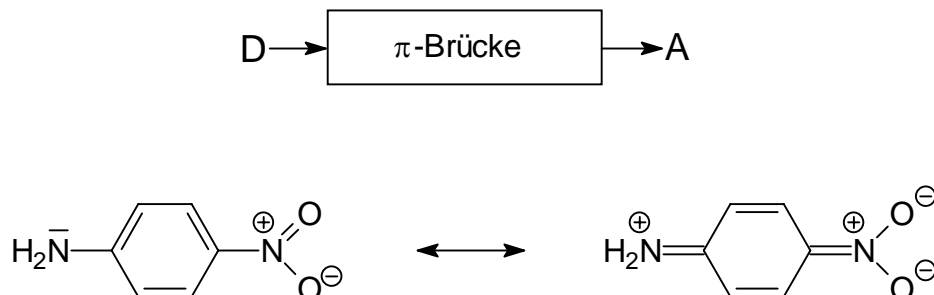


Abb. 1: Schema push-pull-substituierter Chromophore und CT-Übergang in 4-Nitroanilin

In isotropen Medien ist die Polarisierung nicht von der Richtung des anregenden Feldes abhängig. Moleküle ohne Symmetriezentrum besitzen dagegen eine anisotrope Polarisierbarkeit. *Push/pull*-substituierte Chromophore, z.B. *p*-Nitroanilin, folgen einem einwirkenden Feld bevorzugt durch Ladungsverschiebung vom Elektronenüberschuß- zum Elektronenmangelsubstituenten, d.h. vom Donor in Richtung des Akzeptors entlang der die Konjugation vermittelnden π -Brücke. Solche Systeme besitzen eine nichtlineare Kennlinie (Abb. 2). Die unsymmetrische Polarisationsantwort kann durch Fourier-Transformation in einen Gleichanteil (wie er durch ein äußeres Gleichfeld induziert würde) und mehrere Schwingungsanteile (Wechselanteile) zerlegt werden. Daraus wird unmittelbar anschaulich, daß bei entsprechenden Feldstärken Oberschwingungsanteile emittiert werden, die das Ergebnis einer Frequenzmultiplikation sind und in entsprechenden Materialien zur Frequenzkonversion genutzt werden können.

1.1.1.1 Frequenzverdopplung (second harmonic generation, SHG)

Der Koeffizient β des quadratischen Terms in Gl. (3) wird als molekulare Suszeptibilität 2. Ordnung oder als 1. Hyperpolarisierbarkeit (im folgenden abgekürzt als 1. HP) be-

zeichnet. Sie liefert eine geeignete molekulare Kenngröße dafür, wie effizient ein Chromophor Licht der ersten Oberschwingung emittiert. Die Effizienz der Frequenzverdopplung ist vom β -Wert des NLO-Materials abhängig.

Aufgrund von Symmetriebetrachtungen lässt sich zeigen^[4], daß die Hyperpolarisierbarkeiten ungerader Ordnung für zentrosymmetrische Systeme Null sind, da das Vorzeichen der entsprechenden Terme bei geradzahigen Exponenten des elektrischen Feldvektors immer positiv ist. Die Konfiguration eines Moleküls darf daher keinesfalls zentrosymmetrisch sein, damit etwa die 1. HP β nicht verschwindet. Das Fehlen der Zentrosymmetrie auf molekularer Ebene ist eine notwendige, aber keinesfalls hinreichende Bedingung für das Vorliegen einer makroskopischen Suszeptibilität 2. Ordnung. Auch makroskopische (Bulk-)Materialien müssen die NLOphore in einer nicht-zentrosymmetrischen Anordnung enthalten, um Frequenzverdopplung zu ermöglichen.

Eine Frequenzverdreifachung, wie sie nach dem dritten Term in Gl. (3) erwartet werden kann, ist hingegen auch durch die nichtlineare Polarisation zentrosymmetrischer Systeme möglich. Entsprechendes gilt für die ungeraden Terme höherer Ordnungen, die jedoch wegen der praktischen Bedeutungslosigkeit hier nicht diskutiert werden sollen.

In dreidimensionaler Schreibweise ist die induzierte Polarisation eines Moleküls eine

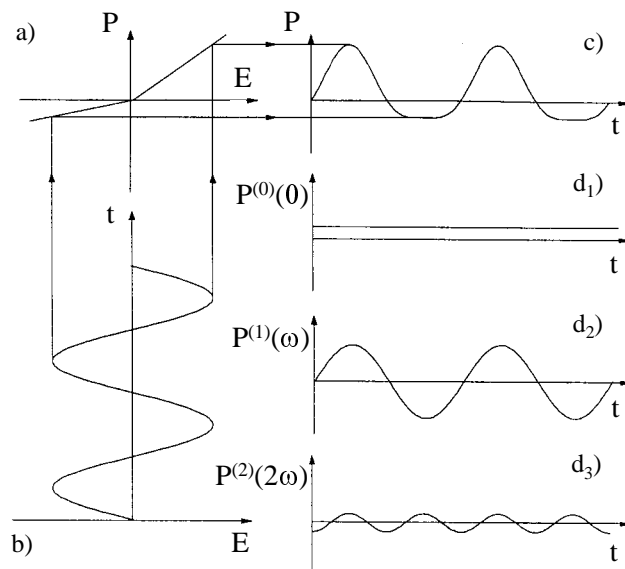


Abb. 2: Kennlinie eines asymmetrisch polarisierbaren Chromophors und deren Fourier-Zerlegung^[5]

vektorielle Größe und mit dem elektrischen Feldvektor über die Tensoren α , β , γ etc. verknüpft. Der β -Tensor besteht aus 27 Komponenten und wird bei eindimensionalen Chromophoren von derjenigen Komponente dominiert, die in Richtung der Molekülachse bzw. in Richtung des molekularen Dipols liegt. So ist z.B. in *p*-Nitroanilin die β_{zzz} -Komponente der dominante Anteil der 1. HP, vgl. Abb. 3.

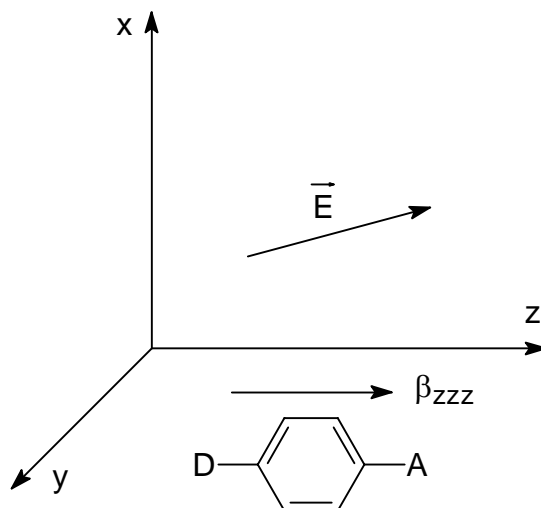


Abb. 3: Donor-Akzeptor-substituierter Chromophor mit dominanter Komponente des β -Tensors relativ zum Feld \vec{E}

1.1.1.2 Das 2-Niveau-Modell

Bereits in den 70er Jahren haben grundlegende Arbeiten von Oudar und Chemla^[6] gezeigt, daß eine effiziente intramolekulare Ladungsverschiebung zwischen Donor- und Akzeptorgruppen in *push-pull* substituierten Chromophoren der Hauptgrund für hohe β -Werte sein muß. Die energetisch niedrig liegenden sogenannten *charge-transfer* (CT)-Übergänge dominieren die Hyperpolarisierbarkeiten, so daß der durch die induktiven Einflüsse der Substituenten bestimmte Anteil der 1. HP vernachlässigt werden kann. Mit Hilfe störungstheoretischer Rechnungen und unter ausschließlicher Berücksichtigung des Grund- und des ersten angeregten (= CT-) Zustandes ergibt sich der dominierende Anteil β_{CT} wie folgt^[6]:

$$\beta_{CT} = \frac{3e^2\eta^2}{2m} \cdot f \cdot \Delta\mu_{g,e} \cdot \frac{W}{\left[W^2 - (2\eta\omega)^2\right] \cdot \left[W^2 - (\eta\omega)^2\right]} \quad (4)$$

Die Elementarladung e , die Elektronenmasse m und das Plancksche Wirkungsquantum η lassen sich zu einer Konstanten zusammenfassen. Der β_{CT} -Wert ist demnach proportional zur Oszillatorstärke f , zur Differenz der Dipolmomente beider Energieniveaus $\Delta\mu_{ge}$, sowie einem Ausdruck, der die Übergangsenergie W und die Energie des einwirkenden elektrischen Feldes $\eta\omega$ beinhaltet. Für das Design von NLOphoren läßt sich daher folgern, daß eine hohe NLO-Effizienz bei langwellig absorbierenden Chromophoren mit intensivem CT-Übergang zu finden sein wird. Dies kann durch die Verwendung ausgehnter konjugierter Systeme mit starken Akzeptor- und/oder Donorgruppen erreicht werden. Es ergibt sich jedoch dabei ein Effizienz-Stabilitäts-Problem (ein sog. *trade-off*), weil langwellig absorbierende Spezies mit niedrigliegendem LUMO oft eine hohe Reaktivität gegenüber Nukleophilen aufweisen. Ein weiterer *trade-off*, der besonders bei Materialien zur Frequenzmultiplikation wichtig wird, ist das Effizienz-Transparenz-Problem. Die Forderung nach hoher NLO-Effizienz kann nicht einfach mit langwellig absorbierenden Chromophoren erfüllt werden, da das Material im Bereich der Fundamentalen und der Ersten Harmonischen hochgradig transparent sein muß.

Neuerdings haben theoretische und experimentelle Untersuchungen gezeigt, daß in vielen organischen Systemen das 2-Niveau-Modell unzureichend ist. Seine anhaltende Bedeutung besitzt es jedoch, weil es für den quasi-eindimensionalen Fall der linearen *push-pull*-Systeme einen anschaulichen Mechanismus liefert und zumindest einen Vergleich der Effizienz diverser Chromophore ermöglicht ^[7].

Aus Gl. (4) geht unmittelbar hervor, daß die 1. HP eine dispersive Größe ist, sie also mit der Meßwellenlänge variiert. Der letzte Ausdruck in (4) wird als Dispersionsterm bezeichnet. Nähert man sich mit der Energie des einstrahlenden Lichts der Übergangsenergie des Chromophors, läuft die 1. HP gegen unendlich, d.h. die Hyperpolarisierbarkeit ist im Resonanzfall am größten. Man ist daher bestrebt, diese Dispersionsverstärkung zu nutzen, indem die langwellige Flanke der Absorptionsbande des CT-Übergangs nahe an die Arbeitswellenlängen herangeführt wird. Im Falle der Frequenzverdopplung muß die halbierte Wellenlänge, für elektrooptische Anwendungen die Arbeitswellenlänge selbst noch im transparenten Bereich des Absorptionsspektrums des Chromophors liegen, da Eigen-

absorption des Laserlichts den Farbstoff schnell zerstören würde.

Das 2-Niveau-Modell kann auch zur Standardisierung von β -Werten herangezogen werden. Um die Dispersionseffekte herauszurechnen, wird der β -Wert für die Frequenz 0 (d.h. unendliche Arbeits- oder Meßwellenlänge) bestimmt^[8]. Die Lage der CT-Übergänge in Chromophoren unterschiedlicher Farbe hat dann auf den sog. β_0 -Wert keinen Einfluß. In der Praxis ist jedoch auch schon bei der in optischen Experimenten noch problemlos anwendbaren Laserstrahlung von 1907 nm eine ausreichende Vergleichbarkeit der resultierenden β - bzw. $\mu\beta$ -Werte gegeben.

Bei ausreichend dispersionsarmen Messungen kann Gl. (4) zu folgender Proportionalität vereinfacht werden:

$$\beta_{CT} \sim \lambda_{\max}^3 \cdot f \cdot \Delta\mu_{ge}$$

Der β_{CT} -Wert ist demnach der 3. Potenz des Absorptionsmaximums proportional. Es wird damit die Bedeutung eines energetisch niedrig liegenden Übergangs sehr deutlich. Günstige Werte für die 1. HP werden also bei sehr langwellig absorbierenden Spezies zu erwarten sein, deren CT-Übergänge zudem eine hohe Intensität besitzen, und die mit einer deutlichen Ladungsverschiebung einhergehen (entsprechend einem großer Beitrag des Faktors $\Delta\mu_{g,e}$).

Erfordern Chromophore strukturell die Einbeziehung weiterer elektronischer Übergänge, reicht eine theoretische Beschreibung nach dem 2-Niveau-Modell nicht mehr aus. Dann kann die Hyperpolarisierbarkeit z.B. nach dem *sum-over-states*-Verfahren^[9, 10] angenähert werden.

1.1.2 NLO-Effekte in makroskopischen Materialien

Beim Übergang zu makroskopischen Dimensionen läßt sich die durch ein äußeres elektrisches Feld induzierte Polarisation P einschließlich der nichtlinearen Anteile durch folgende Potenzreihenentwicklung darstellen:

$$P = \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot E^2 + \chi^{(3)} \cdot E^3 + \dots \quad (5)$$

Anstelle der molekularen Koeffizienten α , β , γ etc. in Gl. (2) werden die Koeffizienten $\chi^{(n)}$ zur Beschreibung der makroskopischen Suszeptibilitäten n -ter Ordnung (Tensoren $n + 1$ -ten Ranges) verwendet.

Die zweite makroskopische Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ ist ein Tensor 3ten Ranges. Er gibt nach Gl. (5) den Anteil der Polarisierung eines Materials an, der vom Quadrat der Feldstärke des polarisierenden elektrischen Feldes abhängt.

Da jedoch der Ursprung der 1. HP auf molekularer Ebene liegt, ist die makroskopische Suszeptibilität zweiter Ordnung mit dem β -Wert zu verknüpfen^[11]:

$$\chi^{(2)} = \frac{N}{V} \cdot f(\omega) \cdot f(2\omega) \cdot \beta \cdot O(\Theta) \quad (6)$$

Darin ist N/V die Teilchenzahldichte der NLOphore, $f(\omega)$ und $f(2\omega)$ sind lokale Feldfaktoren, die nach *Onsager*^[12] bei den entsprechenden Frequenzen ω und 2ω das lokale bzw. effektive Feld am Ort des NLO-Moleküls berücksichtigen. Die Verteilungsfunktion $O(\Theta)$ beschreibt die räumliche Orientierung der NLO-Moleküle in Bezug auf das externe elektrische Feld.

Für Materialien, deren Effizienz in der Frequenzverdopplung (SHG) angegeben werden soll, lässt sich der $\chi^{(2)}$ -Tensor aus Symmetriegründen vereinfachen. Unter Anwendung einer verkürzten Schreibweise der Indices erhält man einen vereinfachten $\chi^{(2)}$ -Tensor mit 18 unabhängigen Komponenten. Liegt ein nicht-absorbierendes Material vor, verbleiben nur 10 unabhängige Komponenten (Kleinman-Symmetrie^[13]). Aus weiteren Symmetriebetrachtungen für das jeweilige Material kann diese Anzahl meist weiter reduziert werden. In der Literatur werden zur Kennzeichnung eines makroskopischen SHG-Materials häufig die Frequenzverdopplungs-Koeffizienten (d_{33}) angegeben. Diese lassen sich nach Gl. (7) in die Suszeptibilitäten $\chi^{(2)}$ umrechnen^[14].

$$d_{ij} = \frac{1}{2} \chi_{ij}^{(2)} \quad (7)$$

Bei den *push/pull*-substituierten NLOphoren, die in dieser Arbeit untersucht wurden, handelt es sich um solche, die eine zylindrische Form besitzen (lineare oder eindimensionale Chromophore). Für diese sind in der Regel nur die Tensorkomponenten in Richtung der molekularen (Dipol-) Achse von Bedeutung, die die Indices „33“ besitzen, wie d_{33} oder der im nächsten Kapitel vorgestellte elektrooptische Koeffizient r_{33} . Eine ausführliche

Diskussion der Symmetriebetrachtungen und der Notation der Tensorkomponenten findet sich bei *Prasad und Williams*^[4].

Zusätzlich zur notwendigen Bedingung der molekularen Nicht-Zentrosymmetrie ist auch eine makroskopische Zentrosymmetrie des Bulk-Materials nicht zulässig. Um die NLO-Aktivität von NLO-phoren auf die makroskopische Ebene zu übertragen, muß daher die nicht-zentrosymmetrische Anordnung der NLOphore gewährleistet werden. Dies ist bei Kristallen dann gegeben, wenn die zugehörigen Raumgruppen keine Zentrosymmetrie besitzen. Die erforderliche Ausrichtung der Chromophore wird ferner z.B. durch Langmuir-Blodgett-Schichten, in gepolten oder in flüssigkristallinen Polymeren erreicht. Näheres dazu findet sich in Abschnitt 1.4.2.

1.1.2.1 Der lineare elektrooptische Effekt (Pockels-Effekt)

Der lineare elektrooptische (EO-) Effekt ist ebenfalls ein Effekt zweiter Ordnung. Dabei wird die Eigenschaft des EO-Materials nicht durch Licht, sondern durch ein externes Wechselfeld niedriger Frequenz (etwa im Bereich von Mikrowellen) beeinflusst. Chromophore mit ausgeprägter 1. HP können in elektrooptischen Anwendungen genutzt werden. Sie ermöglichen die Modulation des Brechungsindex $n(\omega)$ durch das äußere elektrische Feld $E(0)$. Nach Gl. (8) erhält man den Brechungsindex n als Funktion der Lichtfrequenz in linearer Abhängigkeit von der Suszeptibilität 2. Ordnung $\chi^{(2)}$ des (Bulk-) Materials und der Feldstärke.

$$n(\omega) = n_0(\omega) + \frac{4\pi\chi^{(2)}}{n_0} \cdot E(0) \quad (8)$$

Darin ist $n_0(\omega)$ der Brechungsindex des Materials ohne äußeres elektrisches Feld. Zur Charakterisierung kann als makroskopischer Materialparameter der elektrooptische oder Pockels-Koeffizient $r_{ij,k}$ verwendet werden. Er ist ein Maß dafür, wie sich der Brechungsindex eines Materials im elektrischen Feld ändern läßt. In Tensorschreibweise erhält man (ohne Berücksichtigung des quadratischen Kerr-Terms)^[15]:

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = \sum r_{ij,k} E_k \quad (9)$$

Mit der makroskopischen Suszeptibilität 2. Ordnung kann der Pockels-Koeffizient gemäß Gl. (10) in Beziehung gesetzt werden, vorausgesetzt, daß die Frequenz des äußeren Wechselfeldes weit unterhalb optischer Frequenzen liegt ($\omega \rightarrow 0$)^[16]:

$$\chi^{(2)}_{ij,k}(-\omega; \omega, 0) = -\frac{1}{2} \varepsilon_{ii}(\omega) \varepsilon_{jj}(\omega) r_{ij,k}(-\omega; \omega, 0) \quad (10)$$

Darin ist ε_{ii} die Komponente der Dielektrizitätskonstante des Materials bei der verwendeten optischen Frequenz.

Mit Hilfe der Beziehungen nach Gl. (9) und (10) sowie Gl. (6) kann über den relativ einfach bestimmbaren Pockels-Koeffizienten die molekulare 1. HP β ermittelt werden.

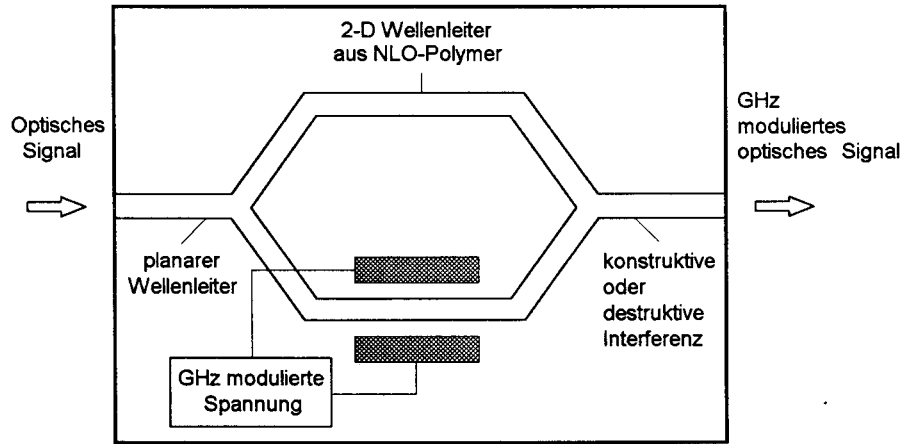


Abb. 4: Schema eines integrierten Mach-Zehnder-Modulators^[17]

Die technische Anwendung des Pockel-Effektes ist z.B. in der Wellenleiter-Variante eines Mach-Zehnder Interferometers realisiert worden^[17], wie sie in der optischen Signalverarbeitung eingesetzt wird: Ein verzweigter Wellenleiter wird von einem optischen Signal durchlaufen und ermöglicht die gezielte Modulation des Teilsignals in einem Arm durch ein äußeres elektrisches Gleichfeld oder ein Wechselfeld niedriger Frequenz. Die resultierende Phasenverschiebung läßt sich nach Gl. (11) mit dem EO-Koeffizienten verknüpfen^[7].

$$\Delta\Phi = \frac{1}{2} \left[n_0^3(\omega) r E(0) L \right] \quad (11)$$

Dabei ist L die Strecke senkrecht zur Feldrichtung, auf der das Feld $E(0)$ wirkt.

Die Rekombination der Teilstrahlen bewirkt je nach Phasenlage konstruktive oder destruktive Interferenz und gestattet somit das Schalten von Licht.

In anorganischen NLO-Materialien ist ein hoher EO-Koeffizient mit einer großen Dielektrizitätskonstante (DK) verknüpft. Dies führt in der Anwendung zu einem hohen Energieverbrauch und relativ geringen Schaltfrequenzen. Zur Abschätzung der Effizienz eines NLO-Materials gerade auch in der technischen Anwendung wird daher der Quotient (12) als sog. *figure of merit* (FOM) angesehen^[7]:

$$FOM \equiv \left(\frac{n^3 r}{\varepsilon} \right) \quad (12)$$

In Lithiumniobat beträgt der EO-Koeffizient $r_{33} = 30.8 \text{ pmV}^{-1}$, das ist ein Wert, der z.B. von polymeren organischen Materialien bisher nur selten erreicht wurde. Die Dielektrizitätskonstante ist jedoch mit $\varepsilon = 28$ sehr hoch, während polymere Materialien DK-Werte zwischen 3 und 4 aufweisen^[18]. Die Modulationsgeschwindigkeit eines optischen Mach-Zehnder-Interferometers wird durch das Mißverhältnis der Geschwindigkeiten von optischer ($\sim 1/n$) und elektrischer Welle ($\sim 1/\varepsilon^{1/2}$) begrenzt. Im Gegensatz zu anorganischen Kristallen verhalten sich n und $\varepsilon^{1/2}$ in Polymeren in etwa proportional zueinander, daher können sehr viel höhere Schaltfrequenzen realisiert werden. Für die nutzbare Bandbreite eines Modulators gilt

$$\Delta f \cdot L = \frac{c}{n - \sqrt{\varepsilon}} \quad (13)$$

Darin sind Δf die Bandbreite und L die Strecke, auf der Licht und elektrisches Feld wechselwirken. Für Lithiumniobat kann man etwa $\Delta f \cdot L = 10 \text{ GHz cm}$ erwarten, während ein Modulator auf Polymerbasis bis zu 120 GHz cm leisten sollte, wenn die Herstellung der entsprechenden Bauteile optimiert werden kann. Gegenwärtig werden in Hochgeschwindigkeitsmodulatoren aus organischen Polymeren bereits Schaltfrequenzen von etwa 60 GHz erreicht^[19, 20].

1.2 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in NLO-Chromophoren

Donor/Akzeptor-substituierte Chromophore besitzen eine sehr hohe NLO-Aktivität. Tabelle 1 gibt einen Überblick und zeigt, daß ausgedehnt konjugierte Moleküle mit gut polarisierbaren π -Elektronensystemen, wie sie z.B. in Farbstoffen vorliegen, hohe β -Werte besitzen.

Substanzklasse	$\beta_{1907}[10^{-30} \text{ esu}]$	Beispiele
2- und 3-atomige Moleküle	0.001 – 0.1	HCl
kleine organische Moleküle	0.1 – 1.0	Harnstoff
D/A-subst. Benzole	1 – 10	4-Nitroanilin
D/A-subst. Stilbene	10 – 100	DANS ^{a)}
ausgedehnte π -Systeme	100 - 1000	org. Farbstoffe

Tab. 1: β -Werte verschiedener Substanzklassen und Beispiele
^{a)} 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben^[21, 22]

Dabei spielt die Natur der Substituenten eine wichtige Rolle. Als Donoren werden vielfach Aminogruppen verwendet. Diese sind chemisch robust, synthetisch meist gut integrierbar, in vielen Synthesebausteinen kommerziell verfügbar, und sie lassen sich relativ leicht funktionalisieren. Da jedoch empirisch gezeigt wurde, daß dem Donor ein geringerer Einfluß auf die Hyperpolarisierbarkeit zugeschrieben werden kann, als dem Akzeptor^[22], wird letzterer häufiger zur Optimierung von NLOphoren variiert. Als sehr gute Akzeptoren gelten z.B. Nitro, Dicyanovinyl oder Tricyanovinyl. Um die Optimierung von Chromophoren zu systematisieren, sind in jüngerer Zeit Ansätze entwickelt worden, die das Phänomen der Hyperpolarisierbarkeit organischer Verbindungen mit molekularen Parametern oder Strukturelementen verknüpfen und, im Sinne von Arbeitshypothesen, die

Entwicklung neuer effizienter Chromophore rationalisieren können. Das Konzept der Bindungslängenalternanz wird nachfolgend kurz erläutert

1.2.1 Das Konzept der Bindungslängen-Alternanz (BLA)^[23, 24]

Zur gezielten Optimierung von NLOphoren wurde von *Marder* die Bindungslängenalternanz (BLA) als molekularer Parameter genutzt. Damit kann das Ausmaß der durch die Donor- und Akzeptorgruppen induzierten Polarisierung des elektronischen Grundzustandes quantifiziert werden. In geeigneten π -Brücken wird die Längendifferenz von benachbarten Doppel- und Einfachbindungen ermittelt, z.B. spektroskopisch. Den Grenzfall höchster Bindungslängendifferenz findet man bei unsubstituierten Polyenen. Stehen Donor- und Akzeptorsubstituenten über das konjugierte π -System in Verbindung, findet je nach Polarisierbarkeit der Brücke ein mehr oder weniger stark ausgeprägter Bindungslängenausgleich statt. Marder konnte durch Berechnungen^[25] und empirisch^[26] zeigen, daß mit zunehmender Akzeptor- und/oder Donorstärke ein sinus-ähnlicher Verlauf der 1. HP erhalten wird (Abb. 5).

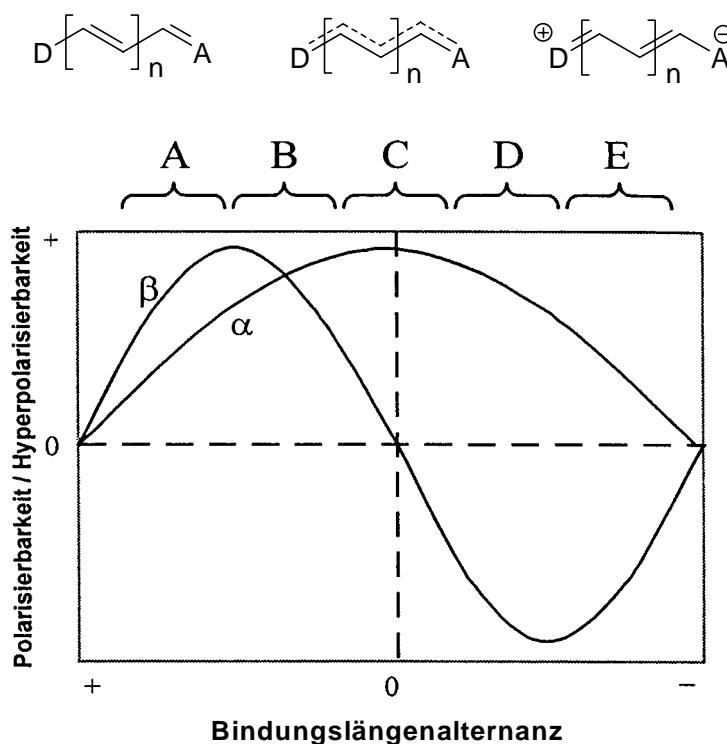


Abb. 5: Verlauf der 1. HP β mit der Bindungslängenalternanz (BLA) in D/A-substituierten Polyenen^[23,26]

Im Bereich *A* liegen Chromophore mit aromatischen π -Brücken und mäßig starker *D/A*-Kombination, z.B. 4-Nitroanilin. Hier kann gewöhnlich durch leichter polarisierbare Brücken oder die Verwendung von Substituenten, die einen *charge-transfer* stärker begünstigen, die 1. HP optimiert werden.

Der Bereich *B* beschreibt Chromophore, deren Grundzustand einen deutlichen Anteil der ladungsgetrennten mesomeren Form aufweist. Beispielsweise können Thiophen-verbrückte Chromophore mit starken Substituenten diesem Bereich zugeordnet werden. Abschnitt *C* enthält den Nulldurchgang des β -Wertes, der im Bereich des vollständigen Bindungslängenausgleichs liegen soll. Hier sind Substituenten und π -Brücke so aufeinander "abgestimmt", daß Cyanin-ähnliche Strukturen vorliegen. Dieser Bereich ist daher für das Design effizienter NLO-phore mit hoher 1. HP zu meiden.

Die Bereiche *D* und *E* werden von Systemen abgedeckt, deren Grundzustand polarer als der 1. angeregte CT-Zustand ist, und die z.T. als Zwitterionen angesehen werden können. Chromophore dieser Bereiche können zwar auch hohe Beträge der 1. HP zeigen, haben jedoch andere Nachteile; durch das hohe Grundzustandsdipolmoment wird die Verarbeitung erschwert (geringe Löslichkeit), und hochpolare Chromophore tendieren stärker zur antiparallelen Ausrichtung und fördern die Orientierungs-Relaxation in gepolten Polymeren.

Experimentell gestützt wurde der Verlauf der 1. HP, wie er in Abb. 5 dargestellt wird, durch die Bestimmung der β -Werte von Chromophoren, die den einzelnen Bereichen zuzuordnen waren. Die gezielte Variation der Substituenten ermöglichte es, NLOphore für die Bereiche *A* bis *E* darzustellen. Anschließend wurde für jeden Bereich bzw. Chromophor durch Messung in Lösemitteln verschiedener Polarität der Verlauf der β -Kurve lokal präzisiert. Es ergab sich ein qualitativer Verlauf, der dem in Abb. 5 gezeigten gut entspricht. Man kann also das Ausmaß der Grundzustandspolarisation, das in Form des BLA-Parameters erfaßt werden kann, mit der NLO-Effizienz verknüpfen.

Der größte Nutzen für das NLO-Design von Chromophoren liegt in der Möglichkeit, die weitere Optimierbarkeit eines gegebenen NLOphors anhand seiner Bindungslängenalternanz-Werte in Lösemitteln verschiedener Polarität zu beurteilen. So bedeutet ein positiver β -Wert, der bei Messungen in Lösungsmitteln mit zunehmender Polarität weiter ansteigt, daß der Chromophor dem Bereich *A* zuzuordnen ist. Mit Hilfe stärkerer Substituenten ist dann ein größerer β -Wert zu erwarten. Auf Chromophore, die aromatische Teilstrukturen in der π -Brücke enthalten, ist das Verfahren nur eingeschränkt anwendbar. Aus Gründen

der thermischen und chemischen Stabilität enthalten jedoch die meisten Chromophore, die das Potential für technische Anwendungen besitzen, aromatische Strukturen. Ein BLA-Wert ist dann explizit nicht zu ermitteln, da auch in unsubstituierten Aromaten ein Bindungslängenausgleich vorliegt. Postuliert man aber einen ähnlichen sinus-förmigen Verlauf der 1. HP auch für diese Systeme, dann kann das BLA-Konzept durchaus zur Optimierung herangezogen werden und im NLOphor-Design Hinweise für die Wahl geeigneter Substituenten liefern.

Als wichtige Konsequenz für das Design von NLOphoren ergibt sich daraus, daß die Verwendung stärkerer Donor- und Akzeptorgruppen durchaus nicht zu einer gesteigerten 1. HP führen muß, sondern daß z.B. für eine gegebene π -Brücke nur eine optimal abgestimmte Kombination der Substituenten den β -Wert maximiert. Starke Substituenten an sehr weichen π -Brücken können einen Cyanin-ähnlichen elektronischen Grundzustand bewirken, und für diesen Fall sind sehr kleine β -Werte zu erwarten (Cyanin-Limit). Die 1. HP erhält ein negatives Vorzeichen, wenn der Grundzustand des betreffenden Chromophors polarer ist als der 1. angeregte Zustand, mithin einen zwitterionischen Charakter aufweist.

1.3 Experimentelle Methoden zur Bestimmung der NLO-Aktivität

Zur Bestimmung der NLO-Effizienz von Chromophoren wurden zahlreiche experimentelle Techniken entwickelt. In unserem Arbeitskreis sind während der Forschung im Bereich der nichtlinearen Optik Ergebnisse mittels verschiedener Methoden erhalten worden. Es waren dies der Kurtz-Pulvertest^[28], die Abschätzung der NLO-Aktivität aus Absorptionsspektren (in Anlehnung an das 2-Niveau-Modell)^[29], die Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS-Verfahren nach Clays und Persoons^[30]), die durch ein elektrisches Feld induzierte SHG (Electric Field Induced Second Harmonic Generation, EFISH^[31]), die ellipsometrische Reflexion^[32], sowie die Methode der elektrooptischen Absorptionsmessungen (EOAM)^[27]. In der vorliegenden Arbeit wurden Ergebnisse durch EFISH-Messungen und durch Feld-Ellipsometrie erhalten, daher werden diese Methoden nachfolgend kurz beschrieben. Für weitergehende Diskussionen sei auf die zitierte Literatur verwiesen.

Die in der Regel bei der Untersuchung der nichtlinear optischen Eigenschaften von NLO-Materialien bestimmten Hyperpolarisierbarkeiten β werden meistens in der Einheit *esu* (electrostatic units) angegeben. Die übliche Größenordnung von 10^{-30} esu entspricht in SI-Einheiten $3,71 \cdot 10^{-51} \text{ Cm}^3\text{V}^{-2}$ [27].

1.3.1 Electric Field Induced Second Harmonic Generation (EFISH)^[55, 56, 31]

Das EFISH-Experiment ist eine mittlerweile gut eingeführte Technik zur Bestimmung der nichtlinear optischen Eigenschaften 2. Ordnung von Molekülen (molekulare 1. HP, β -Wert). Dabei wird durch Anlegen eines elektrischen Feldes die Zentrosymmetrie einer aus NLO-aktiven Substanzen bestehenden Phase aufgehoben. Es kommen nur Moleküle mit einem von Null verschiedenen molekularen elektrischen Dipolmoment in Frage, die mit dem äußeren Feld koppeln können. Ionische Spezies können mittels EFISH nicht vermessen werden, da es bei Feldern der Größenordnungen um 10^6 V/cm zu Ladungsdurchschlägen kommt^[33-37].

Aus der Messung erhält man das Produkt aus molekularem Dipolmoment μ und 1. HP β_{zzz} (Komponente in Richtung des elektrischen Feldvektors). Diese Größe ist insofern aussagekräftig, als der Betrag des Dipolmomentes ein Maß für die Polungseffizienz des Chromophors sein kann. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß bei großen Dipolmomenten die Löslichkeit der Chromophore abnimmt (hohe Gitterkräfte im Kristall) und eine Störung der durch die Polung erzwungenen Orientierung der molekularen Dipole begünstigt wird (Relaxation durch verstärkte Neigung zur antiparallelen Ausrichtung). Die experimentelle Bestimmung des molekularen Dipolmoments gestattet letztlich die Bestimmung des β -Wertes, bzw. der Tensorkomponente β_{zzz} und damit eine Aussage über die NLO-Effizienz des untersuchten Chromophors.

Die Entwicklung des EFISH-Experiments begann mit Messungen an gasförmigen Substanzen, weil hierbei die Störungen durch lokale Feldeffekte und molekulare Wechselwirkungen minimiert werden konnten. Die Anwendung beschränkte sich dabei auf Verbindungen, die in die Gasphase überführt werden können. Neuere effiziente Chromophore besitzen jedoch meist hohe Dipolmomente (was für eine gute Ankopplung an das äußere elektrische Feld und damit die Ausrichtung der Moleküle auch wünschenswert ist) und können nicht oder nicht mit vertretbarem Aufwand verdampft werden, so daß die Anwen-

dung der EFISH-Messung auf Lösungen ausgedehnt werden mußte. Dabei wird auf unendliche Verdünnung extrapoliert, um den Einfluß lokaler Felder auszugleichen.

1.3.2 Feld-Ellipsometrie (Ellipsometrische Reflexionsmethode)

Die Messung der elektrooptischen (EO-) Koeffizienten in makroskopischem NLO-Material kann an organischen Kristallen oder an mit NLOphoren dotierten und gepolten Polymerfilmen durchgeführt werden.

Zur Bestimmung der elektrooptischen Koeffizienten in polymerem NLO-Material werden dessen Brechungsindexänderungen durch Anlegen eines statischen elektrischen Feldes gemessen, d.h. man nutzt den Pockels-Effekt. Dazu werden in der Regel interferometrische Methoden eingesetzt, die eine beträchtliche Empfindlichkeit gegenüber Brechungsindexmodulationen aufweisen.

Die NLOphore werden durch elektrische Feldpolung orientiert. Dazu werden mit Chromophoren dotierte dünne Polymerfilme hergestellt (meist durch *spin-coating*) und im Feld bei oder knapp oberhalb der Glas temperatur des verwendeten Polymers ausgerichtet. Die so erhaltenen Orientierung der Chromophore wird durch Abkühlen auf Raumtemperatur bei angelegtem Feld eingefroren, d.h. es verbleibt eine von der rein statistischen Verteilung deutlich verschiedene Vorzugsorientierung der Moleküle. Durch verschiedene Interferenzmessungen lassen sich jetzt bei Anlegen eines äußeren Feldes Brechungsindexänderungen mit Hilfe eines transmittierten oder in der Probe von der Elektrodenunterseite reflektierten Meßstrahles auslesen. Eine häufig angewandte Methode zur Bestimmung des elektrooptischen Koeffizienten ist die Reflexionsmethode nach *Teng* und *Man*^[32]. Probenvorbereitung und Messung sind einfach und schnell durchzuführen, und aufgrund der inzwischen weiten Verbreitung der Methode können die Ergebnisse vieler Labors miteinander verglichen werden. Die Tensorkomponenten r_{33} und r_{13} lassen sich jedoch nicht unabhängig voneinander bestimmen, sondern müssen aus dem Meßergebnis durch Symmetriebetrachtungen abgeleitet werden. Zur Einzelbestimmung sind aufwendigere Verfahren nötig, etwa die Fabry-Perot-Technik^[38-40] oder durch Messung direkt im Mach-Zehnder Interferometer^[41,42].

1.4 Organische NLO-Materialien mit hoher optischer Nichtlinearität

1.4.1 Organische Chromophore

Bevor organische Moleküle für NLO-Anwendungen in Betracht gezogen wurden, dominierten die anorganischen Kristalle wie Lithiumniobat oder Kaliumdihydrogenphosphat zuerst die Forschung und dann den Markt. Organische Chromophore besitzen jedoch eine sehr hohe NLO-Effizienz, die sich aus den in den ungesättigten Verbindungen nur relativ schwach gebundenen π -Elektronen herleitet. Diese konjugationsfähigen Elektronen lassen sich leicht durch äußere Felder verschieben und sind wesentlich für die gute Polarisierbarkeit der Chromophore verantwortlich^[4]. Die gegenwärtige Untersuchung vieler der in den vergangenen 150 Jahren synthetisierten Farbstoffe im Hinblick auf ihre NLO-Effizienz sowie die Möglichkeit der gezielten Synthese haben die Verwendung organischer Farbstoffe in der nichtlinearen Optik gefördert. Als Folge davon wurde die Erforschung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen intensiviert, um NLOphore gezielt für Anwendungen konfektionieren zu können. Vor allem die Verbesserung der thermischen Stabilität ist ein Forschungsschwerpunkt^[43]. Mittlerweile sind NLOphore entwickelt worden, die zumindest kurzzeitig Temperaturen von etwa 350 °C ausgesetzt werden können^[44].

Die π -Brücke (meist bestehend aus aromatischen und/oder Polyenstrukturen) wird von Elektronendonator- und -Akzeptorgruppen flankiert, die in π -Konjugation miteinander stehen. Dadurch wird dem elektronischen Grundzustand bereits ein Anteil an ladungsverschobener bzw. ladungstrennender mesomerer Grenzstruktur beigemischt. Die elektronische Anregung dieser Chromophore wird zweckmäßig wie in Abb. 1 veranschaulicht, der HOMO-LUMO-Übergang hat dabei ausgeprägten *charge-transfer*-Charakter^[45].

Die durch das *push/pull*-Substitutionsmuster erzeugte asymmetrische Polarisierbarkeit kann in einen *charge-transfer* Anteil und in einen induktiven Anteil zerlegt werden, man erhält demnach die 1. HP als Summe beider Anteile^[46].

$$\beta = \beta_{add} + \beta_{CT} \quad (13)$$

Experimentell gestützt werden konnte dieser Ansatz durch die Untersuchung der Hyperpolarisierbarkeiten dreier isomerer Nitroaniline^[11, 47]. Das 3-Nitroanilin zeigt den kleinsten β -Wert, da wegen der fehlenden π -Konjugation der Substituenten nur deren β_{add} -Anteil wirksam zur Hyperpolarisierbarkeit beitragen kann. Die Isomere besitzen deutlich höhere β -Werte. Das 4-Nitroanilin zeigt den größten β -Wert, da ein linearer *charge-transfer* entlang der Molekülachse aufgrund des Substitutionsmusters begünstigt wird. Dadurch überwiegt der β_{ct} -Anteil an der 1. HP, während der induktive Anteil in erster Näherung dagegen vernachlässigt werden kann^[11]. Quantitativ läßt sich der β -Wert bei dominantem CT-Anteil recht gut mit dem 2-Niveau-Modell annähern (vgl. Abschnitt 1.1.1.2).

Resonante Bedingungen müssen gewöhnlich in NLO-Anwendungen vermieden werden, da durch Absorption ein verlustarmer Signaltransport nicht gegeben wäre. Außerdem werden die meisten organischen Farbstoffe durch intensives Laserlicht schnell zersetzt.

1.4.2 Makroskopische (Bulk-) Materialien

Organische Bulk-Materialien mit nichtlinear-optischer Aktivität 2. Ordnung müssen die aktiven Komponenten, d.h. die Chromophore, in einer nicht-zentrosymmetrischen Anordnung enthalten. In Kristallen ist dies dann gewährleistet, wenn die Moleküle in einer der entsprechenden Raumgruppen kristallisieren, das ist aber nur bei etwa 30 % aller organischen Kristalle gegeben^[11]. Zwar lassen sich durch Einführung diverser Substituenten manchmal gezielt nicht-zentrosymmetrische Kristalle züchten, und die extrem dichte Anordnung der aktiven Moleküle im Gitter sowie die relaxationsfreie Orientierung lassen die Verwendung von Kristallen günstig erscheinen. Dem entgegen stehen aber die vergleichsweise langwierige Herstellung, die geringe mechanische Belastbarkeit und die schwierige Integration kristalliner Strukturen in Bauelemente der Halbleitertechnik.

Es wurde daher nach nicht-kristallinen Anwendungsformen für NLO-phore gesucht. Alternativen sind z.B. die hochgeordneten Langmuir-Blodgett Schichten^[48, 49], die amphiphile Derivate von NLOphoren enthalten, oder die gepolten Polymere, die nachfolgend kurz erläutert werden.

1.4.2.1 Gepolte Polymere^[50, 51]

Organische Polymere kommen als Matrix für NLOphore in Betracht, weil sie aufgrund ihrer strukturellen Vielfalt für Anwendungen optimiert werden können. Sie besitzen in den relevanten Temperaturbereichen oft eine amorph-glasartige Konsistenz mit der für optische Anwendungen notwendigen Transparenz, und sie lassen sich nach verschiedenen Methoden mit NLOphoren dotieren. Im einfachsten Fall wird der aktive Chromophor im Polymer gelöst und bildet mit diesem ein *host/guest*-System. Zur Verhinderung einer inhomogenen Verteilung und um ein Ausdiffundieren und Sublimieren der Chromophore zu verhindern, können funktionalisierte Derivate kovalent in der Matrix fixiert werden, entweder durch Anbindung an ein reaktives Präpolymer oder durch Copolymerisation mit den entsprechenden Monomeren.

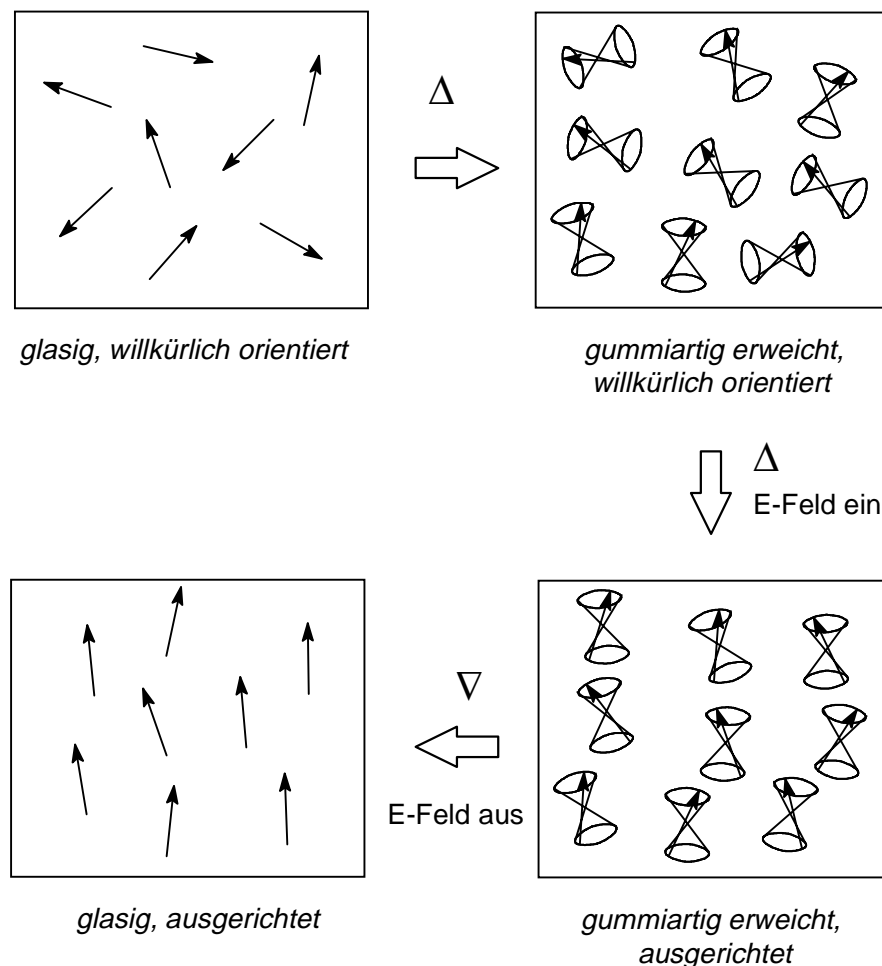


Abb. 6: Elektrische Feldpolung dipolarer NLOphore in polymerer Matrix zur Erzeugung nicht-zentrosymmetrischer Strukturen^[18]

Nach Anlegen einer Gleichspannung und Erwärmen der Polymermatrix auf Temperaturen nahe der Glasübergangstemperatur T_g koppeln die molekularen Dipole mit dem elektrischen Feld und nehmen eine gerichtete Orientierung ein (Abb.6). Diese nicht-zentrosymmetrische Struktur wird dann durch Abkühlung (unter Aufrechterhaltung des elektrischen Feldes) auf Temperaturen deutlich unterhalb der T_g konserviert. Da sich solcherart gepolte Polymere ohne ein externes elektrisches Feld nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, wird in diesen Systeme eine starke Tendenz zur Orientierungsrelaxation beobachtet. Liegt die Arbeitstemperatur ausreichend weit unterhalb der Polungstemperatur (als Richtwert werden mindestens 80 bis 100 °C angesehen), ist die Relaxation kinetisch soweit gehindert, daß längerfristig die NLO-Aktivität des Materials erhalten bleibt. Dieses Verfahren ist relativ einfach durchzuführen und wird daher bereits routinemäßig in Messungen zur Bestimmung der elektrooptischen Koeffizienten von NLO-phoren angewandt, vgl. Abschnitt 1.3. Wird das Polymer anschließend vernetzt, läßt sich die Relaxation der Chromophore weiter vermindern, problematisch dabei ist oft die chemische Stabilität der Chromophore unter den Bedingungen der Vernetzung. Werden die Chromophore selbst gezielt in die Vernetzung einbezogen, können außerordentlich relaxationsstabile Ausrichtungen erhalten werden. Dazu müssen die Chromophore jedoch mit mindestens zwei verschiedenen Funktionalitäten derivatisiert worden sein, um Anbindung und Vernetzung unabhängig voneinander durchführen zu können. Dies stellt hohe Anforderungen an die Chromophorsynthese, da meist nur eine Derivatisierung am Donor-Substituenten möglich ist und wenige der effizienteren Akzeptorgruppen sich mit funktionalisierten Spacern versehen lassen.

1.5 Aufgabenstellung

Für Anwendungen im Bereich der Telekommunikation, die zunehmend auch faseroptische Übertragungstechniken nutzen, werden geeignete NLOphore benötigt, die über eine ausreichende chemische und thermische Stabilität für Langzeitanwendungen verfügen. Gerade die thermische Stabilität ist von großer Bedeutung. Zwar sollen integrierte elektrooptische Bauelemente (für nicht-militärische Anwendungen^[52]) relativ moderate Arbeitstemperaturen von etwa 80 °C längerfristig bewältigen, kritisch ist jedoch für die in Polymeren eingesetzten Chromophore die höhere Polungstemperatur bei der Glasübergangstemperatur T_g des verwendeten Polymers. Da zudem die Orientierung der Chromo-

phore bei hohen T_g -Werten der Matrix besser konserviert werden kann, ist eine gute thermische Stabilität zwingend notwendig.

Die typischen Arbeitswellenlängen in Quarzglasfasern liegen bei 1300 bzw. 1550 nm, weil aufgrund der Fasercharakteristik eine hohe Signalschärfe (geringe Dispersion bei 1300 nm) erzielt werden kann. Werden dagegen zur Signalübertragung Wellenlängen nahe 1550 nm verwendet, treten nur geringe Übertragungsverluste auf, denn die Dämpfung der optischen Signale ist hier minimal, vgl. Abb.7. Im Gegensatz zu SHG-Anwendungen können Chromophore, die in der Elektrooptik eingesetzt werden, durchaus langwellig absorbierende Spezies sein. Die CT-Bande eines mit der faseroptischen Signalübertragung kompatiblen NLOphors kann bis in das nahe Infrarot hineinreichen. Der *cut-off* der langwelligen Absorptionsflanke sollte bei genügender Steilheit bei Wellenlängen bis etwa 1100 nm liegen, ohne die notwendige Transparenz des Materials für die zu übertragenden Signale zu gefährden.

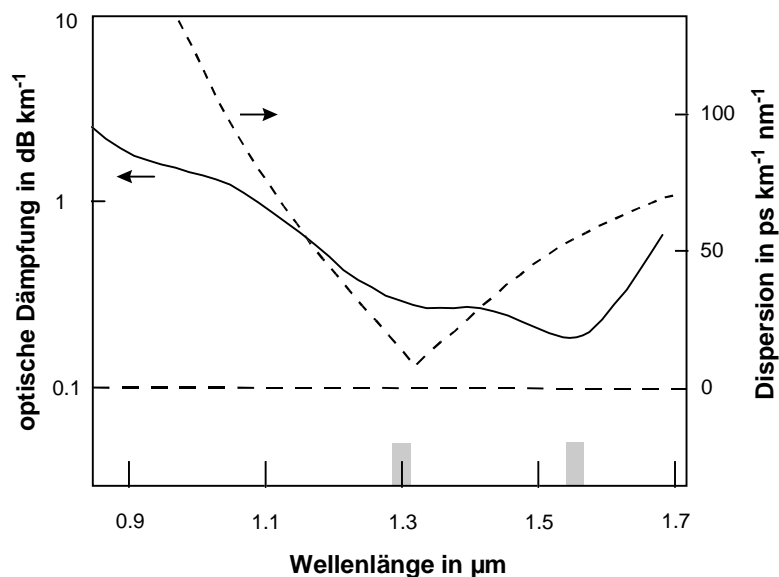


Abb. 7: Signaldämpfung und -dispersion in Glasfasern^[1]

Ziel dieser Arbeit ist daher die Synthese effizienter langwellig absorbierender Chromophore, die über starke Donor- und Akzeptorgruppen und leicht polarisierbare π -Brücken verfügen. Desweiteren müssen die den eindimensionalen NLOphor konstituierenden Elemente Donor, Akzeptor und π -Brücke zur Effizienzmaximierung geeignet kombiniert werden. Weiterhin sollen neue Akzeptoren für LEO-Chromophore entwickelt und geeig-

nete Chromophore zur Anbindung an Polymere funktionalisiert werden. Die für diese Arbeit relevanten Ziele lassen sich wie folgt konkretisieren:

- Synthese von Thieno[3,2-*b*]thiophen-verbrückten Chromophoren mit starken Donor- und Akzeptorgruppen unter Einbeziehung weiterer blautransparenter Chromophore in Anlehnung an Arbeiten von *Blenkle*^[53, 54].
- Synthese von Chromophoren mit π -Brücken aus kondensierten Thiophen-Einheiten.
- Synthese von Chromophoren mit chinoiden Akzeptorsubstituenten.
- Synthese von Chromophoren mit α -Cyano-Pyrazolon-Akzeptoren, die hohe thermische Stabilität gewährleisten und zur Anbindung am Akzeptor funktionalisiert werden können.
- Derivatisierung geeigneter Chromophore mit funktionalisierten *n*-Alkyl-Spacern, die eine kovalente Fixierung in polymeren Matrices erlauben.

2 Synthetischer Teil

2.1 Synthese der Thieno-Acen-verbrückten Chromophore

2.1.1 Überblick

Die thermische und chemische Stabilität von NLOphoren wird durch aromatische π -Brücken erhöht, geht dann jedoch meist einher mit einer verminderten Polarisierbarkeit des Chromophors aufgrund eines geringeren Anteils der ladungstrennten Form am elektronischen Grundzustand. Die Verwendung von aus Thiophen-Einheiten aufgebauten π -Brücken hat gezeigt, daß Chromophore mit hoher 1. Hyperpolarisierbarkeit erhalten werden können^[57]. Daher kann angenommen werden, daß Thiophene einen guten Kompromiß zwischen Polarisierbarkeit und Stabilität darstellen, und daß sie wegen der hohen Reaktivität der dem Schwefel benachbarten α -C-Atome gut derivatisierbar im Sinne eines *push/pull*-Substitutionsmusters sein sollten. Um die für effiziente EO-Chromophore

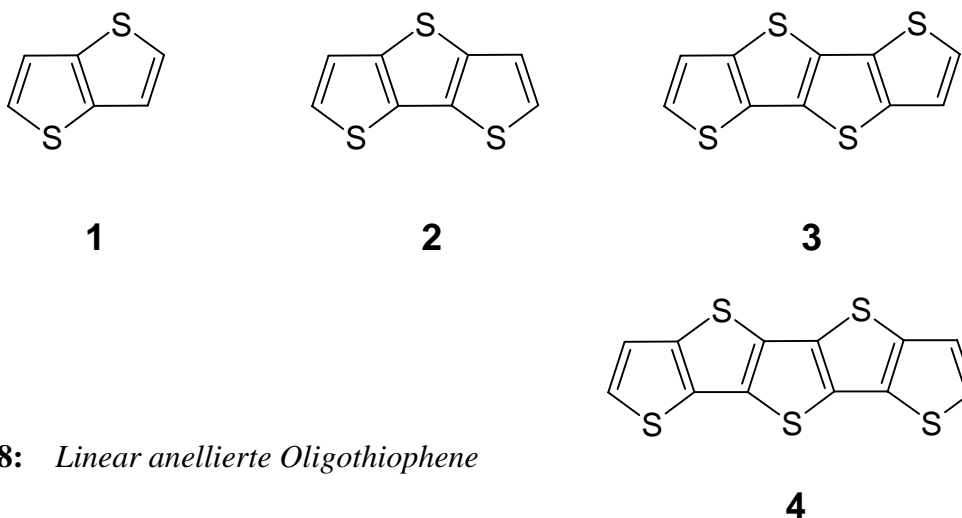


Abb. 8: *Linear anellierte Oligothiophene*

nötige langwellige Absorptionscharakteristik zu erreichen, müssen starke Donor- und Akzeptorgruppen eingeführt werden. Außerdem sollte die Konjugationslänge zwischen den Substituenten gegenüber derjenigen in Thiophen durch lineare Ankondensation ausgedehnt werden (Abb. 8). Die Anordnung benachbarter Ringe folgt dem beim Übergang von Thiophen zu Thieno[3,2-*b*]thiophen erkennbaren Schema: das Schwefel-Atom bindet an die 3-Position des jeweils benachbarten Ringes. Die entsprechende Reihe rein benze-

noider Aromaten erhält man formal, wenn die Schwefelatome durch CH=CH-Gruppen ersetzt werden (Naphthalin, Phenanthren, Chrysen, Picen). Insbesondere bei den geradzähligen Ringsystemen **1** und **3** läßt sich eine nahezu lineare Anordnung der Substituenten in NLOphoren erreichen, und außerdem ist eine Konjugation entlang des π -Systems möglich.

Zu diesem Zweck wurde zunächst Thieno[3,2-*b*]thiophen nach einer von Gol'dfarb^[58] ausgearbeiteten Synthese als einfachstes anelliertes Thiophensystem in dieser Reihe hergestellt, wie in Abb. 9 schematisch gezeigt wird. Die maximale Ausbeute über alle Stufen betrug 21 %.

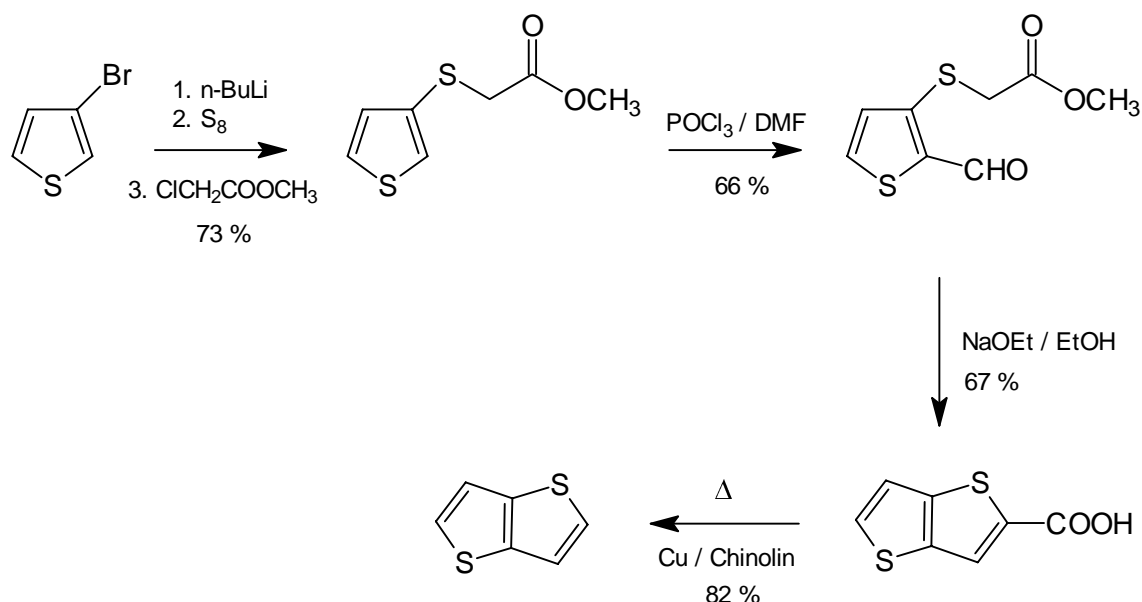


Abb. 9: Schema der Synthese von Thieno[3,2-*b*]thiophen nach Gol'dfarb und Litvinov^[58]. Die angegebenen Ausbeuten sind Maximalwerte.

Die Darstellung des Dithieno[3,2-*b*:2,3-*d*]thienothiophens **2** erfolgt meist über das 3,3'-Dithienylsulfid **5**, das durch oxidativen Ringschluß zum Produkt cyclisiert wird. Die Methoden für die Herstellung der Sulfid-Vorstufen variieren jedoch: nach DeJong und Janssen^[59] kann 3-Bromthiophen nach Halogen-Metallaustausch mit Bis(phenylsulfonyl)sulfid als Schwefelquelle zum Dithienylsulfid umgesetzt werden. Die angegebene hohe Ausbeute von 68 % konnte jedoch nicht annähernd reproduziert werden. Jones und Moodie^[60] erhielten das Sulfid aus 3-Thiophenthiole und 3-Bromthiophen in Gegenwart von Cu₂O in DMF. Auch hier blieb die Ausbeute mit 25 % deutlich hinter der Lite-

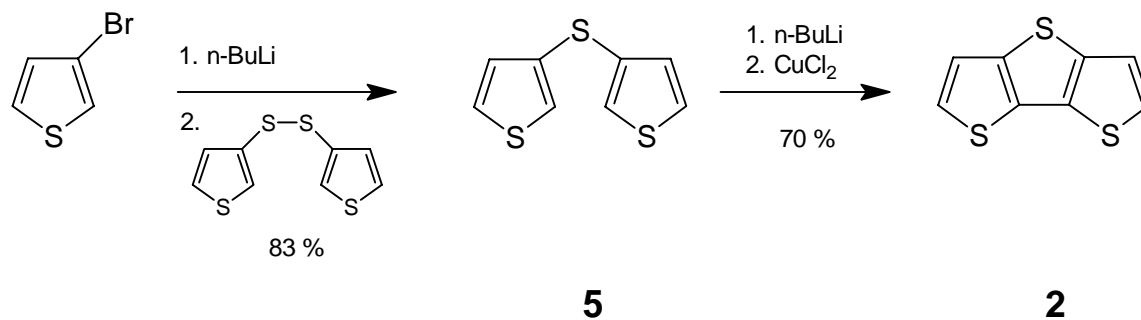


Abb. 10: *Synthese von Dithieno[3,2-*b*:2,3-*d*]thiophen 2 nach Stoyanovich und Fedorov^[61]*

raturangabe zurück. *Stoyanovich* und *Fedorov*^[61] setzten 3-Thienyllithium mit 3,3'-Dithienyldisulfid um (Abb. 10). Hier konnte eine Ausbeute von ca. 80 % mehrfach reproduziert werden. Die anschließende Cyclisierung nach einer Vorschrift der gleichen Autoren erfolgte in der Regel mit Ausbeuten um 70 %.

Die in Abb. 8 gezeigten vier- und fünffach anellierten Thiophensysteme wurden zuerst 1989 von *Kobayashi et al.*^[62] dargestellt und im Hinblick auf ihr Ionisationspotential und die spektralen Eigenschaften untersucht. Nach einer von den Autoren vorgeschlagenen vereinfachenden Nomenklatur werden die linear kondensierten Oligothiophene nachfolgend als *Thieno-Acene* bezeichnet, mit der jeweiligen Ringzahl als Präfix (**3** \equiv *Tetrathieno-Acen*).

In der Synthese des dreifach anellierten Tetrathieno-Acens **3** nach *Kobayashi* und *Mazaki*^[62, 63] ist 3-Bromthieno[3,2-*b*]thiophen (**8**) die Schlüsselverbindung. Die Autoren schlagen für dessen Darstellung den in Abb. 11 gezeigten Weg vor, da sich das Produkt in besserer Ausbeute und Reinheit erhalten ließe, als nach *Bugge*^[64] durch partielle Debromierung von 2,3,5-Tribromthieno[3,2-*b*]thiophen. Allerdings geben die Autoren keine Versuchsvorschriften an.

Die Darstellung von **8** lehnt sich im ersten Teil an die Synthese von Thieno[3,2-*b*]thiophen an. Einige Besonderheiten lassen sich wie folgt zusammenfassen: Nach der Metallierung von 3,4-Dibromthiophen mußte die anschließende Sulfidierung innerhalb einiger Minuten erfolgen, da ansonsten das primäre Metallierungsprodukt weiterreagiert, was zur Entstehung einer Reihe von Isomeren bzw. Nebenprodukten führt. Die Formylierung des Esters **6** nach *Vilsmeier* gelang erst, als *N*-Methylformanilid anstelle

von DMF eingesetzt wurde. Die durch Kupfer katalysierte Decarboxylierung der Carbonsäure **7** konnte nur unter strikter Temperaturkontrolle erreicht werden. Während Thieno[3,2-*b*]thiophen in siedendem Chinolin innerhalb von 2 h aus der Carbonsäure erhalten worden war, mußte die entsprechende Reaktion mit **7** für 24 h bei einer Temperatur von 150 bis max. 160 °C gehalten werden. Bei höheren Temperaturen war das Edukt nicht stabil, im Ergebnis wurde dann das Dehalogenierungsprodukt gefunden.

Die abschließende oxidative Cyclisierung des Sulfids **9** konnte mehrmals nur in konstant 20 %iger Ausbeute reproduziert werden, die von *Kobayashi* und *Mazaki* angegebenen 60 % wurden nie erreicht.

Die Aufarbeitung und Handhabung des Tetrathieno-Acens **3** ist aufgrund seiner geringen Löslichkeit in fast allen organischen Solventien problematisch. Als bestes Lösemittel hat sich Thiophen erwiesen, das als Extraktionsmittel (anstelle von Diethylether^[63]) und zum Umkristallisieren verwendet wurde. Die Gesamtausbeute der optimierten Synthese von **3**

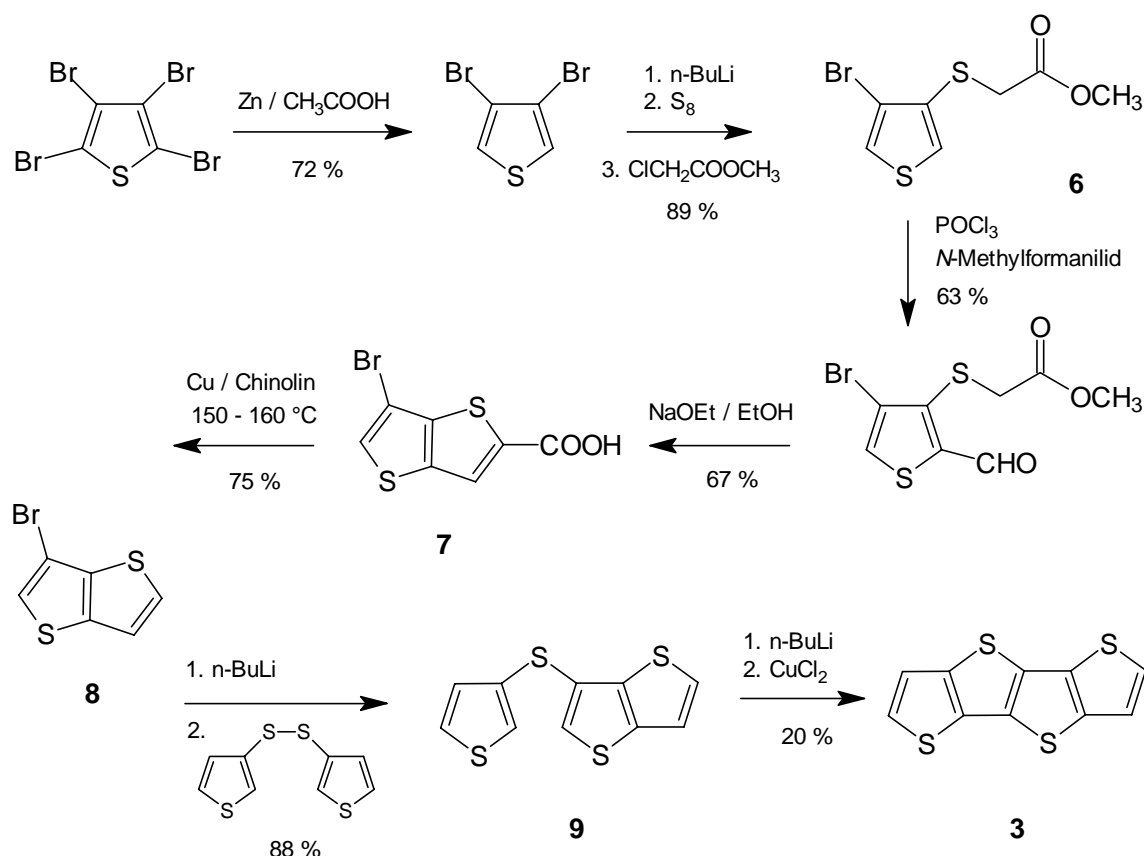


Abb. 11: Synthese von Thieno[3,2-*b*]thieno[2',3':4,5]thieno[2,3-*d*]thiophen (**3**) nach *Kobayashi* und *Mazaki*^[62]

über alle Stufen, ausgehend vom Tetrabromthiophen, betrug nur knapp 4 %, vor allem wegen der ineffizienten Cyclisierung im letzten Schritt.

Die verschiedenen Thieno-Acene sollten hinsichtlich ihrer Eignung als π -Brücke in NLOphoren vor allem für elektrooptische Anwendungen untersucht werden. Dabei sollten verschiedene Donor- und Akzeptorgruppen eingeführt werden, um geeignete Substituenten-Kombinationen für eine Maximierung der NLO-Effizienz zu finden. Die maximale Anzahl kondensierter Thiopheneinheiten wurde dabei auf vier beschränkt, da für Derivate des Pentathieno-Acens **4** eine hohe Oxidationsempfindlichkeit^[62] und sehr geringe Löslichkeit zu erwarten waren. Die für optoelektronische Anwendungen notwendige Stabilität und Prozessierbarkeit wäre dadurch nicht gewährleistet gewesen. Abschließend werden die Synthesen zweier kurzzeitig absorbierender NLOphore beschrieben, die für SHG-Anwendungen entworfen worden sind.

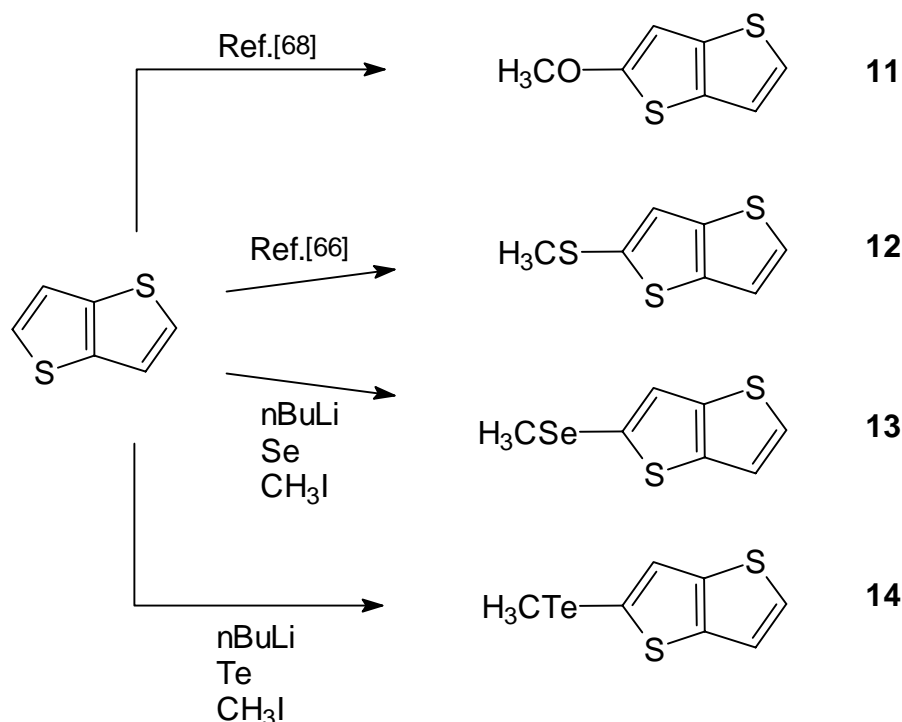
2.1.2 Chromophore mit Chalcogen-Donorgruppen

2.1.2.1 Thieno[3,2-*b*]thiophen-Chromophore mit Chalcogen-Donorgruppen

Die Kombination von Selen und Tellur mit Alkylresten zu Donorgruppen (Seleniden und Telluriden) kann analog zu der Einführung von Thioalkylgruppen (Sulfiden) erfolgen. Brandsma^[65] beschreibt die Synthese der jeweiligen Thiophene mit beiden schweren Chalcogenen als Substituenten mittels Metallierung durch *n*-Butyllithium. In Analogie dazu führte Blenkle^[53] die Methylseleno-Gruppe mit guter Ausbeute in Thieno[3,2-*b*]thiophen ein. Zur Untersuchung der Effizienz von Chalcogen-Donorgruppen in langwellig absorbierenden NLOphoren wurden Thieno[3,2-*b*]thiophen-Chromophore mit Methoxy-, Methylthio-, Methylseleno- und Methyltelluro-Donoren sowie dem TCV-Akzeptor hergestellt.

Die Darstellung von **12** erfolgte nach Bugge^[66] mit 63%iger Ausbeute. Der Methylseleno-Donor in **13** konnte unter praktisch identischen Bedingungen mit etwas höherer Ausbeute eingeführt werden (66 %). Das Produkt wurde nach Destillation in 97%iger Reinheit (GC-Analyse) erhalten. Auf eine weitere Aufreinigung der Selenverbindung wurde verzichtet, weil die relativ unkomplizierte Einführung des TCV-Akzeptors mit gutem Erfolg auch in dieser Reinheitsstufe gelang. Die Methode eignete sich auch zur Darstellung des 2-Methyltellurothieno[3,2-*b*]thiophens **14**. Die Verbindung dürfte zwar weniger giftig als

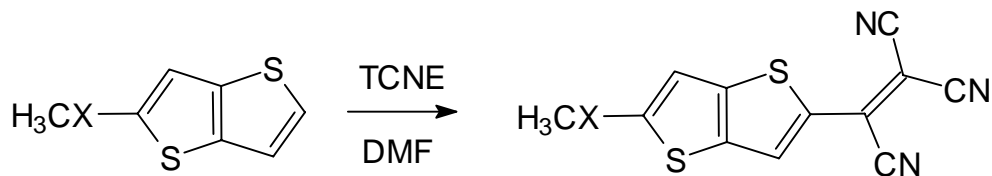
der entsprechende Selenoether sein, besitzt jedoch einen extrem widerwärtigen Geruch. Die Ausbeute lag nach einmaliger Destillation mit 70 % höher als bei der Verwendung von Schwefel und Selen, allerdings konnte destillativ nur eine Reinheit von 96.5 % (GC) erreicht werden. Eine weitere Aufreinigung gelang nicht, so daß **14** nicht analysenrein erhalten werden konnte.



Die Identifizierung der Selen- und Tellur-haltigen Verbindungen konnte massenspektrometrisch gestützt werden, da die höheren Chalcogene charakteristische Isotopenmuster besitzen, die in Verbindung mit den Schwefelatomen die erwarteten Signale in den Fragmentierungen zeigten (vgl. Experimenteller Teil und Ref.^[67]).

Die Synthese des 2-Methoxythieno[3,2-*b*]thiophens (**11**) erfolgte nach *Testaferri et al.*^[68]. Die anschließende Umsetzung mit TCNE nach *McKusick et al.*^[2] in DMF ergab das Produkt **15** in einer guten Ausbeute von 78 %. Dabei konnte das Rohprodukt schon in sehr reiner Form als Niederschlag erhalten werden, nachdem die Reaktionsmischung auf Wasser gegeben worden war. Das Produkt ist thermisch außerordentlich stabil und konnte durch Sublimation bei 200 °C im Hochvakuum endgereinigt werden. Die Löslichkeit ist

gering (ca. 50 mg in 300 ml CHCl_3), sie war für die Bestimmung des β -Wertes im EFISH-Experiment jedoch ausreichend.



11 X = O
12 X = S
13 X = Se
14 X = Te

15 X = O
16 X = S
17 X = Se
18 X = Te

Die Reaktion der aktivierten Thieno[3,2-*b*]thiophene **12** und **13** mit TCNE wurde in gleicher Weise wie für **15** beschrieben durchgeführt. Der Chromophor **16** wurde in sehr guter Ausbeute (90 %) erhalten, für **17** wurden 35 % ermittelt, jeweils für die Reaktion in DMF.

Für die Darstellung von **16** wurde alternativ Pyridin als Lösungsmittel getestet, da es für die – vor Einführung eines Akzeptors – unpolaren kondensierten Heteroaromaten ein besseres Lösungsmittel ist. Die Ausbeute verminderte sich dadurch nur geringfügig auf 86 %.

Die Umsetzung des 2-Methyltellurothieno[3,2-*b*]thiophen **14** mit TCNE in DMF war mit der geringsten Ausbeute belastet (29 %). Während der Aufarbeitung bildete sich ein teerartiger Niederschlag, der chromatographisch aufgetrennt werden mußte. Dabei wurde die Trennung unter Schutzgas durchgeführt, um die Ausbeuteverluste durch Zersetzung von **14** auf Kieselgel zu vermindern. Die Säulentrennung auf neutralem Aluminiumoxid führte zu schnellerer Zersetzung als bei Verwendung von Kieselgel als stationärer Phase. Die Endreinigung wurde durch Sublimation im Hochvakuum durchgeführt. Die Sublimationstemperatur mußte bei 150 °C gehalten werden, da diese Temperatur den besten Kompromiß zwischen thermischer Belastung und Sublimationsgeschwindigkeit darstellt. Der Geruch des Chromophors hat sich, z.T. aufgrund der geringeren Flüchtigkeit der Verbindung, gegenüber der Vorstufe zwar leicht abgeschwächt, ist aber immer noch so stark, daß eine Verwendung des Chromophors dadurch nur eingeschränkt möglich wäre.

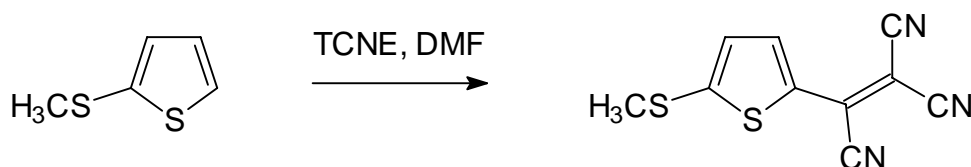
2.1.2.2 Chromophore mit Alkylthio-Donorgruppe

Die Alkylthio-Donorgruppe ist in Thiophen bzw. in anellierte Thiophene meist problemlos einzuführen. Nach Metallierung des jeweiligen Thieno-Acens mit n-Butyllithium^[66] können nach Bugge^[69] Alkylthio-Substituenten mittels der jeweiligen Disulfide erhalten werden. Dabei wird für die H-Abstraktion eine hohe Selektivität zugunsten des α -C-Atoms im Thiophenring beobachtet^[70], so daß die Einführung des Donors regiospezifisch möglich ist.

Die Methode wurde von Blenkle^[53] dahingehend verbessert, daß das metallierte Thieno[3,2-*b*]thiophen zunächst mit elementarem Schwefel und anschließend *in-situ* mit Halogenalkanen umgesetzt wurde. Dabei kann auf die Herstellung von Vorstufen in Form von Alkyldisulfiden verzichtet werden, und stattdessen wird auf die i.a. leicht zugänglichen Alkylhalogenide zurückgegriffen. Zu beachten ist jeweils die Oxidationsempfindlichkeit der Thiolate, die schon unter dem Einfluß von Luftsauerstoff zur Disulfidbildung führen kann (vgl. Kap. 2.1.3). Dies ist meist kein Problem, wenn die Thiole nicht in Substanz isoliert, sondern die Thiolate im Sinne einer Eintopfreaktion weiterverarbeitet werden.

2.1.2.3 Darstellung der höheren anellierten Thiophensysteme mit Formyl-, Dicyanovinyl- und Tricyanovinyl-Akzeptoren

Die Darstellung des in dieser Reihe einfachsten Thiophen-verbrückten Chromophors **19** erfolgte durch Umsetzung von 2-(Methylsulfanyl)thiophen mit TCNE in DMF mit einer Ausbeute von 55 %.

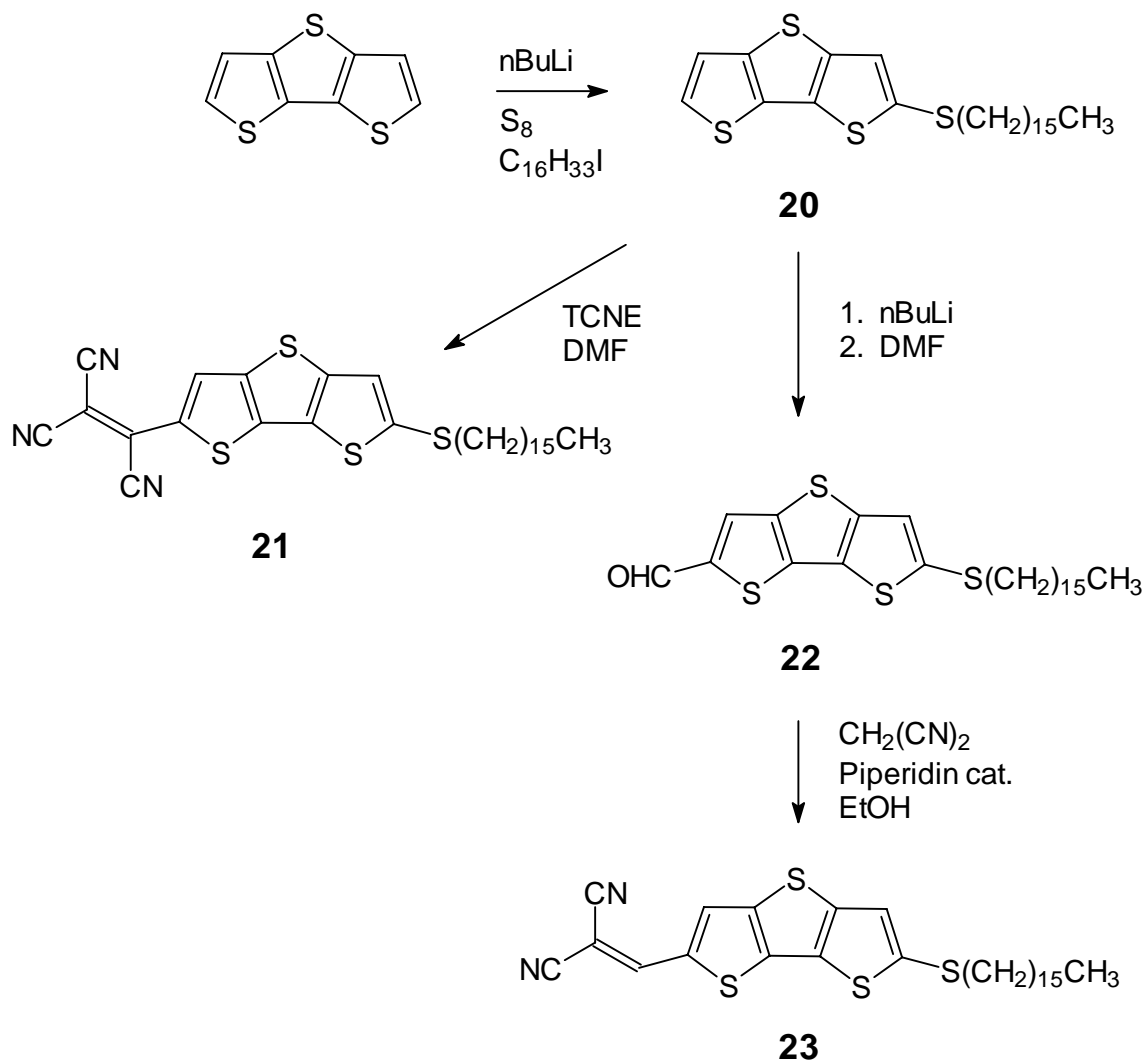


19

Die Einführung eines Thioalkyl-Donors in die 2-Position von **2** kann gemäß den Vorschriften von Bugge^[66] und Blenkle^[53] durchgeführt werden. Durch den n-Hexadecylrest

sollte die notwendige Löslichkeit vermittelt werden. Das Produkt wurde in Form eines hellgelben Feststoffes in 65 %iger Ausbeute erhalten, dessen wachsartige Konsistenz durch den langen Alkylrest des Donors hervorgerufen wird. Der Schmelzpunkt liegt mit 48 °C entsprechend niedrig.

Die Formylierung an C-6 von **20** wurde gemäß einer allgemeinen Vorschrift von *Brandsma*^[65] mit DMF nach Metallierung durch n-Butyllithium durchgeführt. Das Produkt **22**



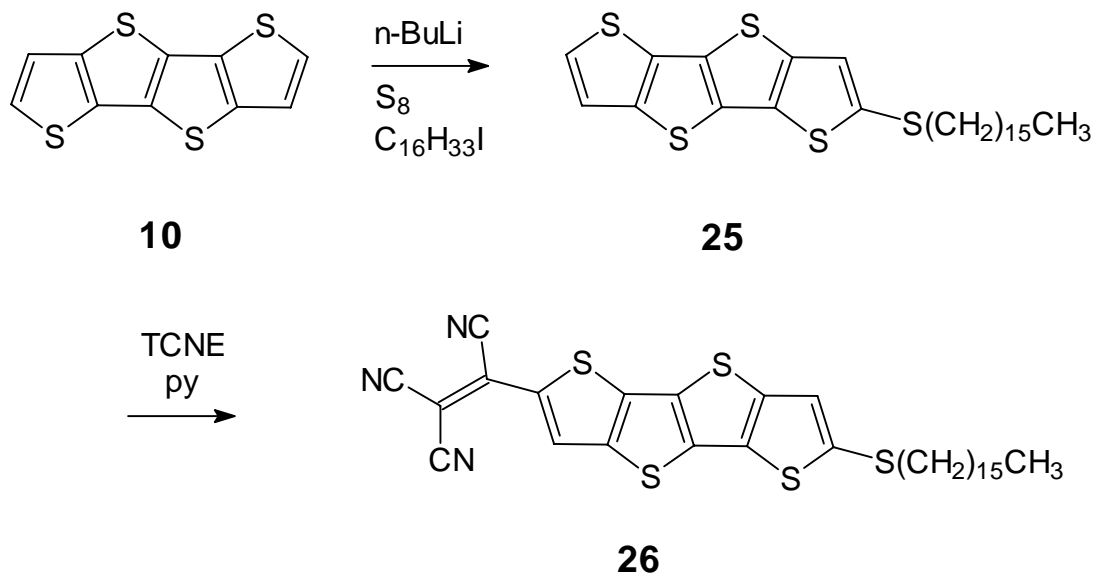
wurde in 32%iger Ausbeute erhalten und zeigt einen Schmelzpunkt von 80-81 °C.

Die weitere Umsetzung des Chromophors **22** mit Malononitril nach *Knoevenagel* ergab das Produkt **23** mit dem stärkeren Dicyanovinyl-Akzeptor. Die chromatographische Aufreinigung gestaltete sich schwierig, weil Edukt- und Produktchromophor ein nahezu identisches Laufverhalten aufweisen. Erst durch Einstellung des Laufmittels auf einen

sehr niedrigen R_f -Wert (ca. 0.04) konnte eine Trennung erreicht werden. Das Produkt wurde in einer mäßigen Ausbeute (46 %) isoliert, der Schmelzpunkt liegt bei 95-98 °C. Die Identifizierung der Chromophore und Zwischenverbindungen erfolgte anhand der spektroskopischen Daten, die den Erwartungen entsprachen (vgl. Experimenteller Teil).

Der Thioether **20** kann direkt mit TCNE in DMF zum Chromophor **21** umgesetzt werden. Die Zeit bis zum Farbumschlag nach der Zugabe des TCNE zur Lösung von **20** war relativ lang, und die Ausbeute mit 10 % sehr gering. Die mäßige Löslichkeit des Eduktes verhinderte wahrscheinlich eine zügige Substitution mit dem TCV-Akzeptor. Um das unpolare Molekül in DMF zu lösen, mußte die Mischung erwärmt werden. Nach 15stündigem Rühren bei 60 °C war kein Edukt mehr nachweisbar, jedoch konnten zahlreiche Nebenprodukte gefunden werden, so daß die Reaktion abgebrochen werden mußte. Der Chromophor **21** besitzt aufgrund des TCV-Akzeptors mit 138 °C den höchsten Schmelzpunkt in der Reihe der Trithieno-Acen-Derivate.

Die Thioalkylierung des Tetrathieno-Acens (**3**) konnte nur in THF und bei Raumtemperatur durchgeführt werden, da das Edukt sich in Diethylether oder bei tieferen Temperatu-



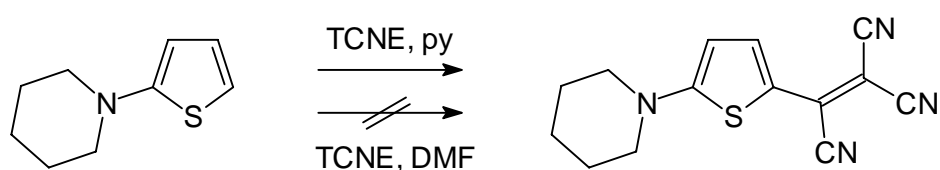
ren nicht ausreichend löste. Die Isolierung des Produktes **25** war problemlos, da die Löslichkeit gegenüber **3** durch den Alkylrest deutlich verbessert worden war. So wurde das Produkt mit einer Ausbeute von 61 % erhalten, außerdem konnte nicht umgesetztes Tetrathieno-Acen durch Sublimation zurückgewonnen werden.

Zur Umsetzung mit TCNE wurde als Lösemittel Pyridin gewählt, weil das Edukt **25** in DMF nicht ausreichend gut löslich war. Die Reaktion mußte auch hier unter leichter Erwärmung durchgeführt werden. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch und ergab das Produkt in 14 %iger Ausbeute, während 40 % des Eduktes zurückerhalten wurden.

2.1.3 Chromophore mit Alkylamino-Donorgruppen

Bei der Herstellung Amino-substituierter Thiophene nach *Hartmann* und *Scheithauer*^[71, 72] lassen sich nur mit cyclischen Aminen akzeptable bis gute Ausbeuten erreichen. Einzig Dimethylamin als „offenkettiges“ Amin reagiert mit 2-Thiophenthiole in präparativ nutzbarer Ausbeute (43 %), allerdings wird durch diesen Donor im Chromophor keine gute Löslichkeit induziert, und die Handhabung des gasförmigen Amins ist aufwendig. Zudem wurde gefunden, daß die Donor-Eigenschaften mit der Länge der Alkylreste am Donor-Stickstoff ansteigen, was für einige Chromophore beim Übergang von Dimethyl- zu Dibutylamino um bis zu 20 % höhere β -Werte ergeben kann^[73].

Während schon Diethylamin mit 10 % Ausbeute^[72] nur sehr schlecht umzusetzen ist, konnte durch eigene Versuche festgestellt werden, daß *N,N*-Dipropylamin praktisch überhaupt nicht mehr mit 2-Thiophenthiole reagiert, während nachträglich zugesetztes Piperidin sehr schnell das entsprechende Aminothiophen ergab.



27

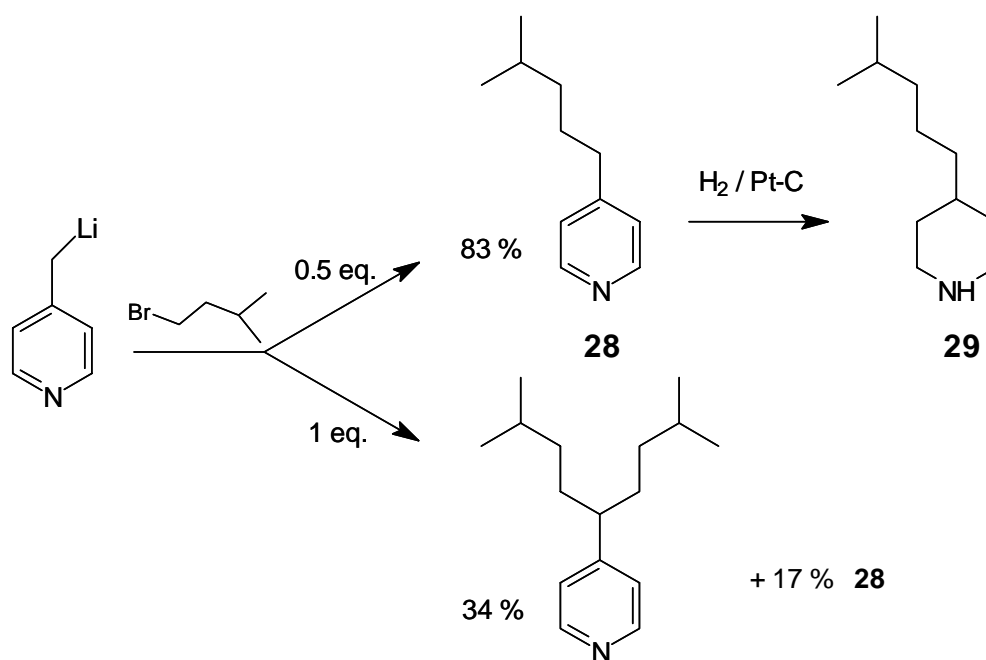
Für die Darstellung des Chromophors **27** wurde daher 1-(2-Thienyl)piperidin^[71] verwendet. Die Einführung des Akzeptors mit TCNE in DMF gelang nicht, das Produkt konnte nur in Spuren erhalten werden. Daß weder Edukte noch andere definierbare Produkte gewonnen wurden, läßt auf weitgehende Zersetzungsprozesse in der Reaktionsmischung schließen. In Pyridin verlief die Substitution dagegen glatt in guter Ausbeute.

Der Chromophor **27** bildet dunkelviolette Kristalle vom Schmelzpunkt 232 °C. Die Aufreinigung erfolgte durch Sublimation im Hochvakuum bei 200 °C, dabei wurde keine nennenswerte Zersetzung beobachtet. Dies zeigt, daß die Donor-substituierten Thiophene, die sich bei Raumtemperatur unter atmosphärischen Bedingungen leicht zersetzen und bei tiefen Temperaturen in einer Schutzgasatmosphäre aufbewahrt werden müssen, durch Akzeptorgruppen gut stabilisiert werden. Die Löslichkeit des Chromophors ist ausreichend. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen die Ring-Protonen keine Unterscheidung der äquatorialen und axialen Positionen, daher ist die konformelle Freiheit des Donors nicht erheblich eingeschränkt (vgl. dagegen Verbindung **35**).

Offenkettige Amin-Donorgruppen mit längeren Alkylresten würden eine bessere Löslichkeit des Chromophors vermitteln, während mit cyclischem Donor gerade für hochpolare und konformativ eingeschränkte Moleküle Löslichkeitsprobleme zu erwarten sind. Für die sehr aussagekräftige weil anwendungsnahe Bestimmung von EO-Koeffizienten in Polymermatrices reicht es in der Regel nicht aus, nur die Löslichkeit in einem beliebigen Lösungsmittel zu gewährleisten, vielmehr muß eine ausreichend konzentrierte Chromophor-Polymerlösung hergestellt werden können. Es werden daher an NLOphore vielfach gesteigerte Anforderungen an die Löslichkeit gestellt, die über das für die charakterisierende Analytik notwendige Maß hinausgehen.

Prinzipiell können Donor, Akzeptor oder die π -Brücke in NLOphoren mit lipophilen Substituenten in löslichere Derivate überführt werden. Die Möglichkeit, die π -Brücke zu substituieren, erscheint bei Thiophen-Derivaten wenig sinnvoll, da in kondensierten Systemen nur zwei Positionen zur Verfügung stehen. Die Synthese der anellierten Thiophene ist sehr aufwendig, so daß weitere Reaktionsschritte zu vermeiden sind. Zudem muß mit sterischen Hinderungen bei der Einführung von Donor und Akzeptor gerechnet werden, wenn die β -Positionen in den Thieno-Acenen mit langkettigen Substituenten belegt werden. Speziell der TCV-Akzeptor läßt sich in ortho-substituierte Positionen sehr schlecht einführen^[74], für ähnliche Akzeptoren, die über eine Dicyanomethylen-Funktion eingeführt werden, ist das gleiche zu erwarten.

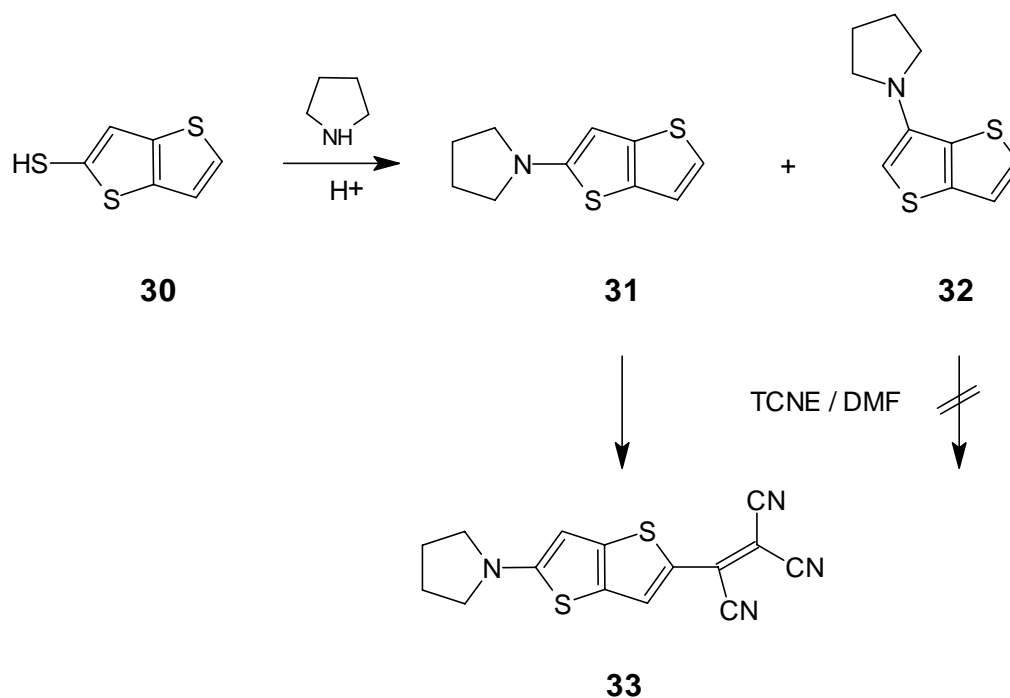
Gängige Akzeptor-Substituenten lassen sich meist aufgrund ihrer Konstitution nicht derivatisieren. Wenn der TCV-Akzeptor verwendet werden soll, verbleibt nur die Derivatisierung des Donors.



Da bei der Aminierung von Thiophenen aus präparativen Gründen die Verwendung cyclischer Gruppen unvermeidbar war, mußten zuerst die cyclischen Amine selbst in löslichere Formen überführt werden. Zu diesem Zweck sollte als Donor ein Piperidinring verwendet werden, der in 4-Position mit einem verzweigten Alkylrest versehen ist. Dieser kann für eine evtl. notwendige Anbindungsfähigkeit des NLOphors an Polymere durch einen funktionalisierten Alkylspacer ersetzt werden.

Ausgehend von 4-Picolin wurde der Alkylrest mittels Metallierung der Methylgruppe^[75, 76] und anschließende Umsetzung mit 1-Brom-3-methylbutan eingeführt. In ersten Versuchen wurde dabei sowohl mono- als auch dialkyliertes Produkt erhalten. Das Gemisch ließ sich destillativ trennen, so daß Amine unterschiedlicher Löslichkeit in einem Syntheseschritt erhalten werden konnten. Da der monoalkylierte Donor letztlich eine ausreichende Löslichkeit gewährleistete, wurde die Reaktion in der Regel so geführt, daß das Monoalkylierungsprodukt **28** in Ausbeuten > 80 % erhalten werden konnte^[77]. Dazu wurde das Picolin in doppeltem Überschuß eingesetzt und die Reaktion bei tiefen Temperaturen durchgeführt, weil **28** nach Ummetallierung mit Picolinylithium erneut und in Konkurrenz zu diesem alkyliert werden kann und dabei reaktiver ist.

Die anschließende Reduktion des 4-Alkylpyridins zum Piperidinderivat **29** wurde über Platin in einer *Parr*-Apparatur mit 60 %iger Ausbeute durchgeführt^[78].

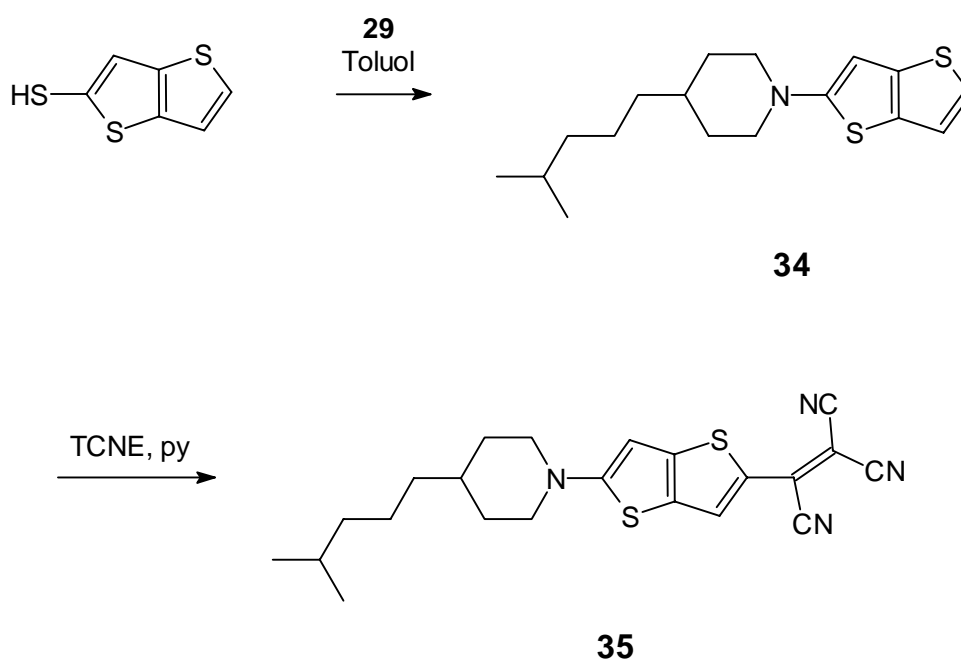


Die Aminierung von Thieno[3,2-*b*]thiophen war bisher nicht durchgeführt worden. Die Einführung eines Amino-Donors gelang in Analogie zu der von *Hartmann und Scheithauer* für Thiophene bzw. Thionaphthene angegebenen Vorschrift unter Verwendung von Thieno[3,2-*b*]thiophen-2-thiol, das zuerst von *Ernst*^[79] in Substanz isoliert und vollständig charakterisiert wurde. Auch hier konnte festgestellt werden, daß offenkettige Amine nicht reagieren, sondern nur sekundäre, die den Stickstoff als Teil eines fünf- oder sechsgliedrigen Ringes beinhalten. In Vorversuchen wurde festgestellt, daß mit Pyrrol und Piperidin die besten Resultate erzielt werden können.

Um die Isolierung des oxidationsempfindlichen Thiols **30** zu vermeiden, wurde untersucht, inwieweit sich Pyrrolidin bereits mit einem *in-situ* protonierten Rohprodukt umsetzen läßt: Da eine Aminierung nach *Hartmann* in siedendem Toluol durchgeführt wird und sich dieses leicht zwischenzeitlich trocknen läßt, wurde das Thiol damit extrahiert und das Extrakt nach Azeotrop Trocknung direkt eingesetzt. Die nachfolgende Umsetzung mit Pyrrolidin führte jedoch lt. NMR-Analyse zu einem Isomerengemisch von 2- und 3-Pyrrolidino-thieno[3,2-*b*]thiophen, das nur gaschromatographisch getrennt werden konnte. Eine präparative Trennung der Isomeren wurde durch „Derivatisierung“ erreicht: Durch Umsetzung des Gemisches mit TCNE konnte aus 2-Pyrrolidino-thieno[3,2-*b*]thiophen der Chromophor **33** gewonnen werden, während das 3-Isomer nicht reagierte. Da die Aus-

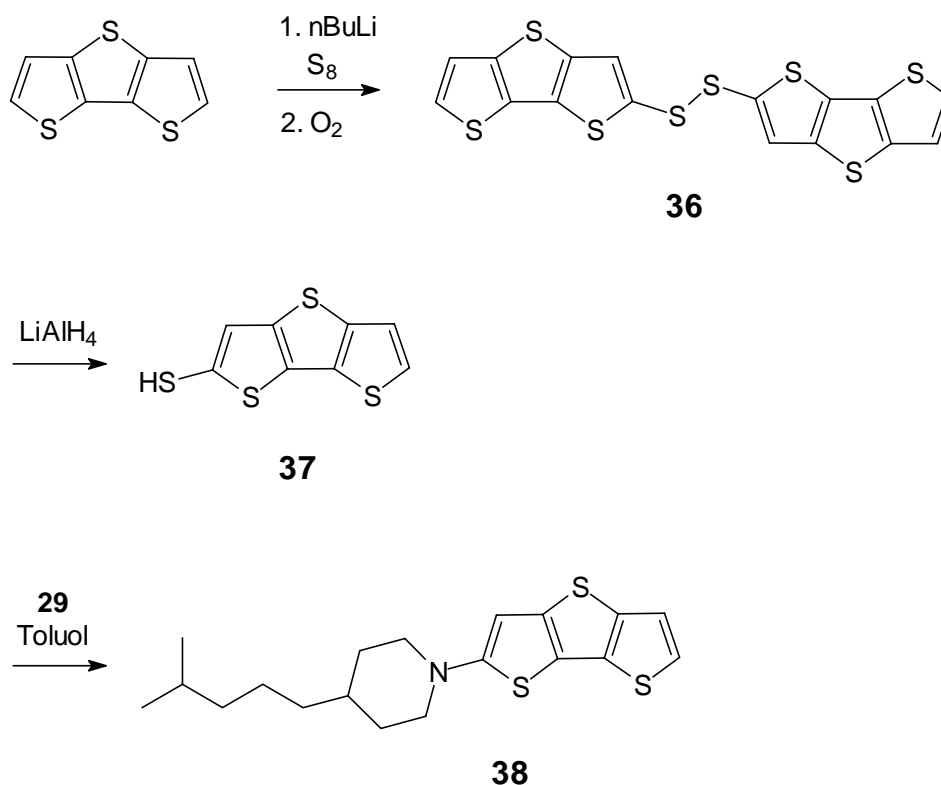
beute jedoch sehr gering war, wurde fürderhin das Thieno[3,2-*b*]thiophen-2-thiol stets isoliert.

Die Löslichkeit von **33** ist extrem gering, und dies bestätigt eindrucksvoll die Notwendigkeit, in hochpolare Thieno-Acen-Chromophore löslichkeitsvermittelnde Gruppen einzubeziehen. Die Charakterisierung konnte nur mittels UV/Vis-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektrometrie ausgeführt werden.



Wird Thieno[3,2-*b*]thiophen-2-thiol in Substanz isoliert und mit cyclischen Aminen umgesetzt, werden nur die 2-Isomere erhalten. Die Einführung des löslichen Amino-Donors **29** gelang auf diese Weise mit nahezu 60 %iger Ausbeute. Das Produkt **34** wurde als hellgelber Feststoff vom Schmelzpunkt 96-99 °C erhalten. Es kann bei Raumtemperatur unter Atmosphärenbedingungen stabil gelagert werden.

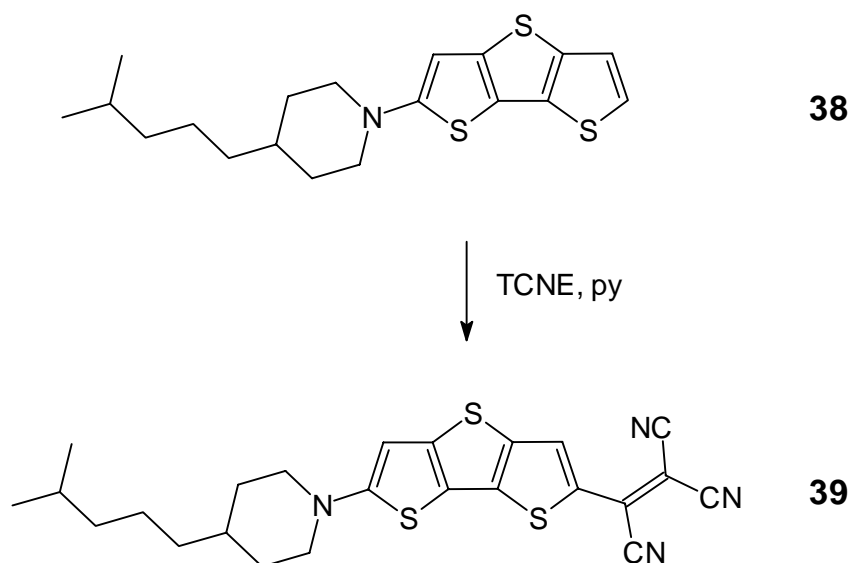
Im ¹H-NMR-Spektrum von **34** lassen sich die Gruppen der äquatorial- und axialständigen Protonen unterscheiden. Aufgrund des sterisch anspruchsvollen Alkylrestes in 4-Position des Ringes scheint eine schnelle Inversion der Ringkonformation nicht möglich zu sein, denn die axiale Stellung der Alkylgruppe wäre energetisch zu ungünstig.



Die Darstellung des Chromophors **35** wurde aufgrund der guten Löslichkeit des Amino-thienothiophens **34** in Pyridin durchgeführt. Das Produkt konnte in guter Ausbeute erhalten werden. Der Schmelzpunkt ist trotz der 2-Methylpentylgruppe mit 225 °C recht hoch. Das chromatographische Verhalten des Chromophors zeigt eine bemerkenswert deutliche Unterscheidung der Laufmittel Dichlormethan ($R_f = 0.90$) und Chloroform ($R_f = 0.15$).

Die Synthese des Dithienothiophens **39** mit zweifach anellierter Thiophenbrücke erfolgte analog zur Darstellung von **35**. Das im Zwischenschritt erhaltene Thiol **37** zeigte eine sehr große Tendenz zur Disulfidbildung: Durch Umkristallisieren unter Luftzutritt aus nicht entgastem Toluol wurde über Nacht ausschließlich kristallines Disulfid **36** erhalten. In dieser stabilen Form ließ sich das Thiol gut reinigen und über Monate unzersetzt lagern. Bei Bedarf wurde dann die Reduktion zum Thiol nach Standardvorschriften^[80] durchgeführt. Dabei ist die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in THF derjenigen mit Natriumborhydrid vorzuziehen, da sie erheblich schneller verläuft.

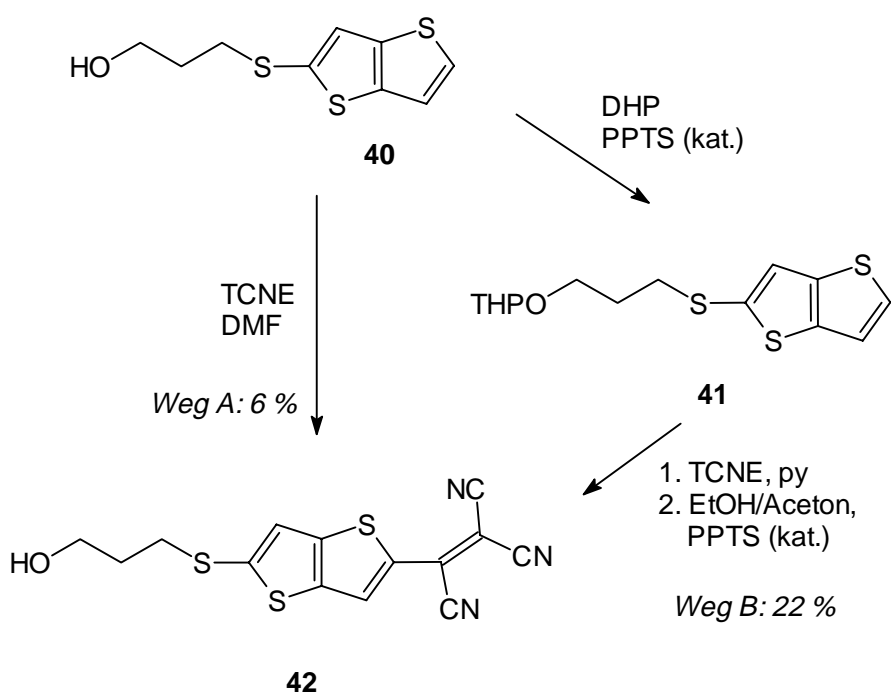
Der Chromophor **39** wurde mit TCNE in Pyridin synthetisiert. Das Aminodithienothiophen **38** ist in DMF sehr schlecht löslich, und auch bei Verwendung von Pyridin mußte im Vergleich zur Darstellung von **35** eine erheblich größere Lösemittelmenge eingesetzt werden. Das Produkt wurde mit knapp 60 %iger Ausbeute isoliert und zeigt mit 302 °C einen sehr hohen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt. Die Löslichkeit von **39** war trotz des lipophilen Donors gering, so daß kein ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten werden konnte.



2.1.4 Anbindbare Derivate der Chromophore mit Alkylthio- und Alkylamino-Donoren

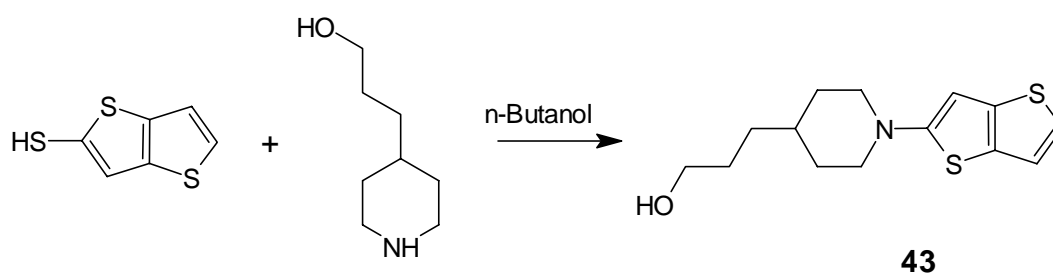
Die Derivatisierung von Thieno[3,2-*b*]thiophen-Chromophoren wurde zuerst von *Blenkle*^[53] demonstriert, der einen Hydroxypropylspacer sowohl über den (Thio-) Donor als auch über den (Sulfon-) Akzeptor einführte. Darauf aufbauend wurde zunächst **40**^[53] mit TCNE umgesetzt. Es ließ sich nur ein sehr uneinheitliches Produktgemisch erhalten, aus dem sich der Chromophor **42** in einer Ausbeute von nur 6 % erhalten ließ. Daraufhin wurde die Hydroxygruppe als THP-Ether geschützt. Dies gelang unter milden Bedingungen und in quantitativer Ausbeute mit Pyridinium-*p*-toluolsulfonat (PPTS) als mäßig saurem Katalysator. Die Einführung des TCV-Akzeptors in die geschützte Verbindung gelang anschließend mit deutlich besserem Erfolg. Die Abspaltung der Schutzgruppe wurde, ohne den geschützten Chromophor in Substanz zu isolieren, mit dem gleichen

Katalysator durchgeführt, da der TCV-Akzeptor nur bis etwa pH 4 stabil ist. Die Spaltung mußte – abweichend von Literaturvorschriften^[81] – in Ethanol/Aceton statt in reinem Alkohol durchgeführt werden, da die Löslichkeit des Edukts in letzterem zu gering war. Die Ausbeute über alle Schritte lag mit 22 % erheblich über derjenigen für die Synthese von **42** direkt aus dem ungeschützten Alkohol **40**. Dieser Befund deckt sich allerdings nicht mit den Ergebnissen von *McKusick et al*, wonach Hydroxy-funktionalisierte Aniline ungeschützt in hoher Ausbeute zu Tricyanovinylchromophoren umgesetzt werden können^[2].

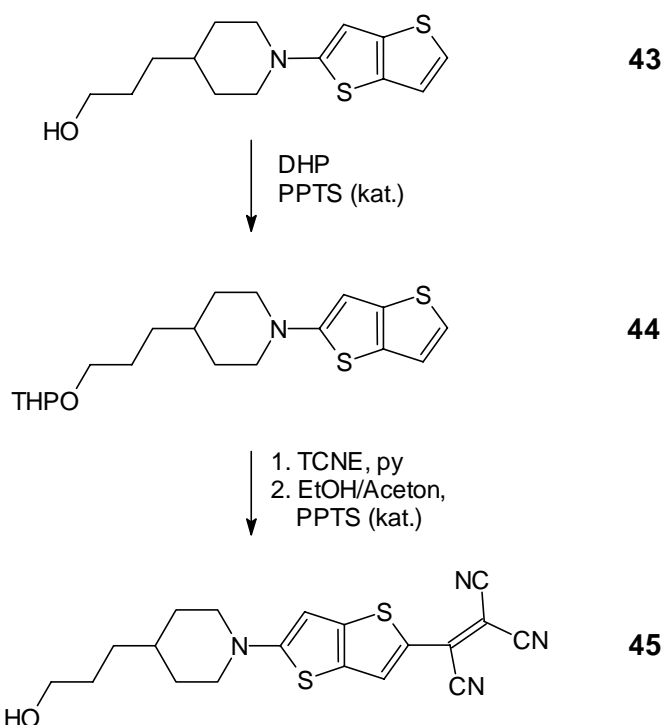


Zur Einführung eines Hydroxy-Spacers in den Chromophor **35** wurde die 2-Methylpentylgruppe durch eine Hydroxypropylkette ersetzt. Dazu wurde käufliches 3-(4-Pyridyl)-1-propanol (*Aldrich*) über Platin zum entsprechenden Piperidin hydriert^[78]. Die Löslichkeit in Toluol und Xylol war allerdings sehr gering. Daher wurde n-Butanol mit gutem Erfolg als alternatives Lösungsmittel für die Aminierung von Thieno[3,2-*b*]thiophen-2-thiol eingesetzt; der Alkohol **43** konnte in 40 %iger Ausbeute erhalten werden. Aufgrund der Erfahrungen bei der Einführung des Akzeptors in **40** wurde der Alkohol **43** von vornherein als THP-Ether unter PPTS-Katalyse maskiert. Die Schutzgruppe konnte auch hier praktisch quantitativ eingeführt werden. Der Chromophor wurde an-

schließlich analog zur Darstellung von Chromophor **42** generiert, ohne die geschützte Form **44** zu isolieren. Auch die Freisetzung des Alkohols gelang praktisch quantitativ.



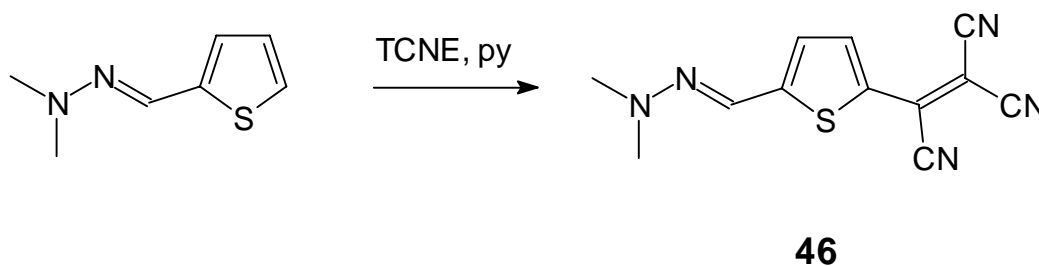
Ausgehend von **43** betrug die Ausbeute 39 %. Die Struktur wurde mit den üblichen Analysemethoden gesichert, lediglich ein vollständiges ^{13}C -NMR-Spektrum konnte aufgrund mäßiger Löslichkeit und der geringen Signalintensität der Kohlenstoffatome in den Cyanogruppen nicht erhalten werden.



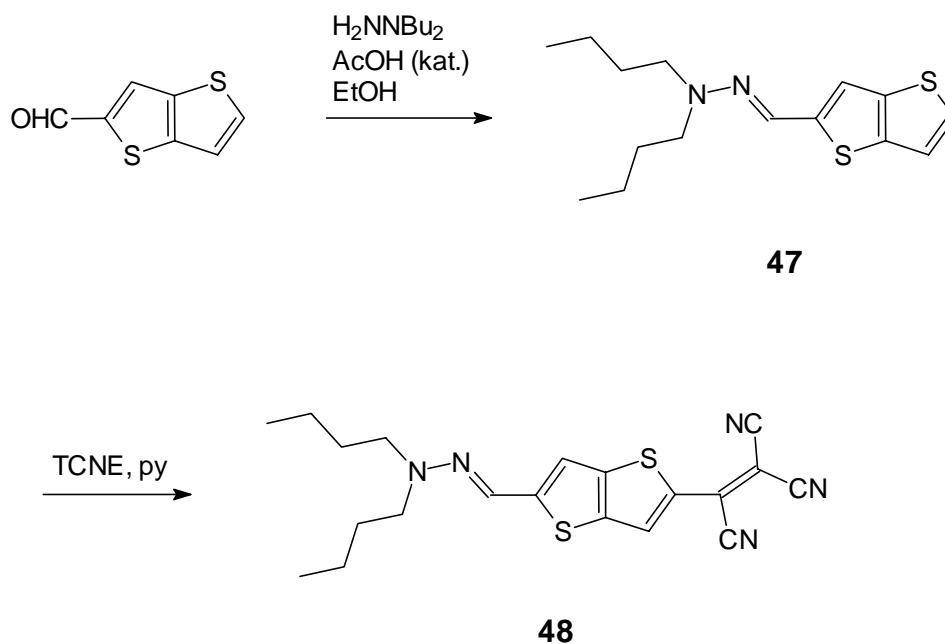
2.1.5 Chromophore mit Dialkylhydrazonomethyl-Donorgruppen

Die Eignung von Hydrazono-Substituenten als effiziente Donorgruppe in NLOphoren wurde zuerst von *Morley et al.*^[82] nachgewiesen. An Thiophen- und Bithiophen-verbrückten D/A-Chromophoren wurde gezeigt, daß Hydrazone im direkten Vergleich mit Amino-Donoren etwa doppelt so hohe β -Werte ergeben. Hydrazone können zudem präparativ leicht durch Umsetzung von Aldehyden oder Ketonen mit Hydrazinen erhalten werden. Da Thiophen oder die höheren Homologen leicht formyliert werden können, z.B. nach *Vilsmeier* oder durch Behandlung mit DMF nach vorheriger Metallierung^[65], sollte eine Reihe von NLOphoren mit starkem Hydrazono-Donor, TCV-Akzeptor und mit bis zu vier anellierten Thiopheneinheiten in der π -Brücke realisiert werden.

Zur Synthese der Vorstufe wurde nach *Morley* zunächst Thiophen-2-carbaldehyd mit *N,N*-Dimethylhydrazin derivatisiert. Die anschließende Umsetzung mit TCNE in Pyridin ergab das gewünschte Produkt **46** in 77 %iger Ausbeute.



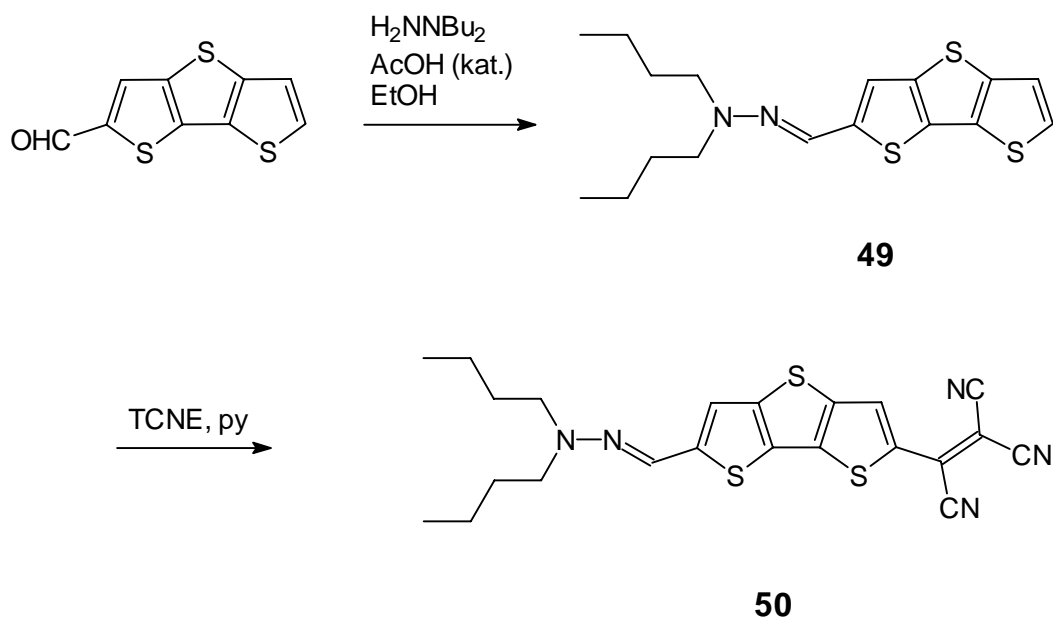
Da die Löslichkeit der Chromophore mit anellierten Thiophenringen als π -Brücke gewährleistet sein mußte, sollten deren Hydrazone mit lipophileren Butylgruppen versehen werden. Dafür wurde zunächst *N,N*-Dibutylhydrazin nach einem von *Zimmer et al.*^[83] beschriebenen Verfahren hergestellt, indem Dibutylamin nitrosiert und das Nitrosamin anschließend mit Lithiumaluminiumhydrid zum Hydrazin reduziert wurde.



Die Darstellung des Hydrazons **47** aus Thieno[3,2-*b*]thiophen-2-carbaldehyd^[84] wurde zunächst ebenfalls nach *Morley* entsprechend der Synthese von **46** versucht. Dabei wurde die Kondensation in Ethanol durchgeführt, unter Katalyse von jeweils 1 Vol.-% Eisessig und rauchender Salzsäure. Das Hydrazone konnte jedoch nur mit 6 % Ausbeute erhalten werden. Wurde die Reaktion dagegen in abs. Ethanol und nur durch einige Tropfen Essigsäure katalysiert durchgeführt, ergab sich für **47** eine Ausbeute von 87 %.

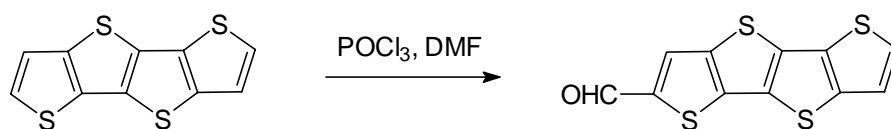
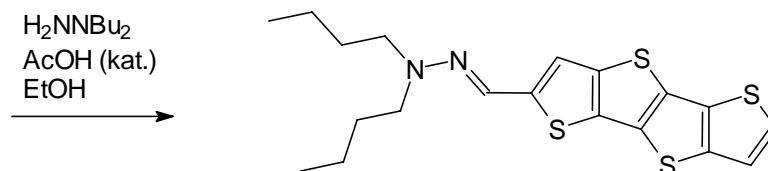
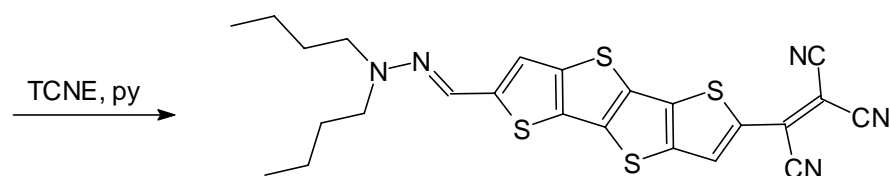
Der nachfolgende Reaktionsschritt zur Einführung des Akzeptors in **47** wurde mit TCNE in Pyridin durchgeführt und das Produkt in 75 %iger Ausbeute gewonnen. Der Schmelzpunkt liegt mit 192 °C um 33 K niedriger als beim vergleichbaren Chromophor **35** mit Aminodonor. Zudem besitzt **48** eine ausgezeichnete Löslichkeit schon in den mäßig polaren organischen Lösungsmitteln wie Chloroform oder Dichlormethan.

Die Darstellung der höheren Homologen wurde ebenso durchgeführt. Die Kondensation des Dibutylhydrazins mit Dithieno[3,2-*b*: 2,3-*d*]thiophen-2-carbaldehyd^[61] ergab das Hydrazone **49** mit 80 % Ausbeute. Der Chromophor **50** wurde anschließend mit TCNE in Pyridin in 37 %iger Ausbeute erhalten.



Die Darstellung des Tetrathieno-Acen-verbrückten Chromophors **53** erforderte zunächst die Synthese des Aldehyds **51**. Dieser wurde nach *Vilsmeier* mit POCl_3 in DMF dargestellt. Die Ausbeute betrug 67 % d. Th. Die Formylierung nach *Vilsmeier* ist der Metallierung/DMF-Methode vorzuziehen, weil das Tetrathieno-Acen **3** in den meisten Solventien nicht gelöst werden kann (eine Ausnahme ist Thiophen). Die *Vilsmeier*-Reaktion kann im Gegensatz zur Metallierung bei Raumtemperatur oder darüber ausgeführt werden. Der Aldehyd **51** zeigt mit 293 °C einen bemerkenswert hohen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt.

Die anschließende Kondensation zum Dibutylhydrazon ließ sich nur mit Thiophen als Co-Solvens durchführen, da **51** in Ethanol nicht gelöst werden konnte. Das Hydrazon wurde mit 88 %iger Ausbeute erhalten. Die Darstellung des Chromophors **53** war problemlos mit 56 %iger Ausbeute möglich, da der Hydrazondonor eine ausreichende Löslichkeit vermittelte. Der Chromophor **53** zeigt einen Schmelzpunkt von 273 °C, der damit um 43 K höher liegt als derjenige von **50** (mit einer um eine Thiophen-Einheit verkürzten π -Brücke). Die Löslichkeit in polaren organischen Solventien ist ausreichend, jedoch deutlich geringer, als für die niedrigeren Homologen **50** und **48** gefunden wurde.

**51****52****53**

2.1.6 Synthese kurzzeitig absorbierender Chromophore zur Frequenzverdopplung

Unter Verwendung von Thieno[3,2-*b*]thiophen als π -Brücke ist von *Blenkle*^[53, 57] eine Reihe von blautransparenten Chromophoren zur Frequenzverdopplung synthetisiert worden. Die SHG-Chromophore zeigten mit schon mit schwachen Donor- und Akzeptorgruppen eine recht hohe NLO-Aktivität. Aufgrund der verminderten Aromatizität der π -Brücke und der damit verbundenen guten Polarisierbarkeit ließen sich unter Verwendung von Thiomethyl-Donor und Methylsulfonyl-Akzeptor mit dem Chromophor **54** die besten Ergebnisse im Hinblick auf den sog. Effizienz/Transparenz-*tradeoff* erreichen.

In Ergänzung dieser Ergebnisse sollten weitere Chromophore ähnlicher Struktur untersucht werden. Dazu wurde zunächst anstelle von Thieno[3,2-*b*]thiophen das um einen Thiophenring erweiterte Dithieno[3,2-*b*: 2,3-*d*]thiophen als π -Brücke eingesetzt. Die Einführung des Thiomethyl-Donors erfolgte nach Metallierung^[66] und Methylierung mit Methyljodid in 52 %iger Ausbeute. Die Einführung des Methylsulfonyl-Akzeptors gelang

analog zur Darstellung von **54** durch erneute Metallierung mit n-Butyllithium und Umsetzung mit Mesylfluorid zum Produkt **55**, allerdings nur in einer Ausbeute von 11 %. Über eine mit 10 bis 16 % sehr geringe Ausbeute bei der Reaktion von metalliertem Alkylthiothienothiophen mit Mesylfluorid wurde auch von *Blenkle*^[53] berichtet.

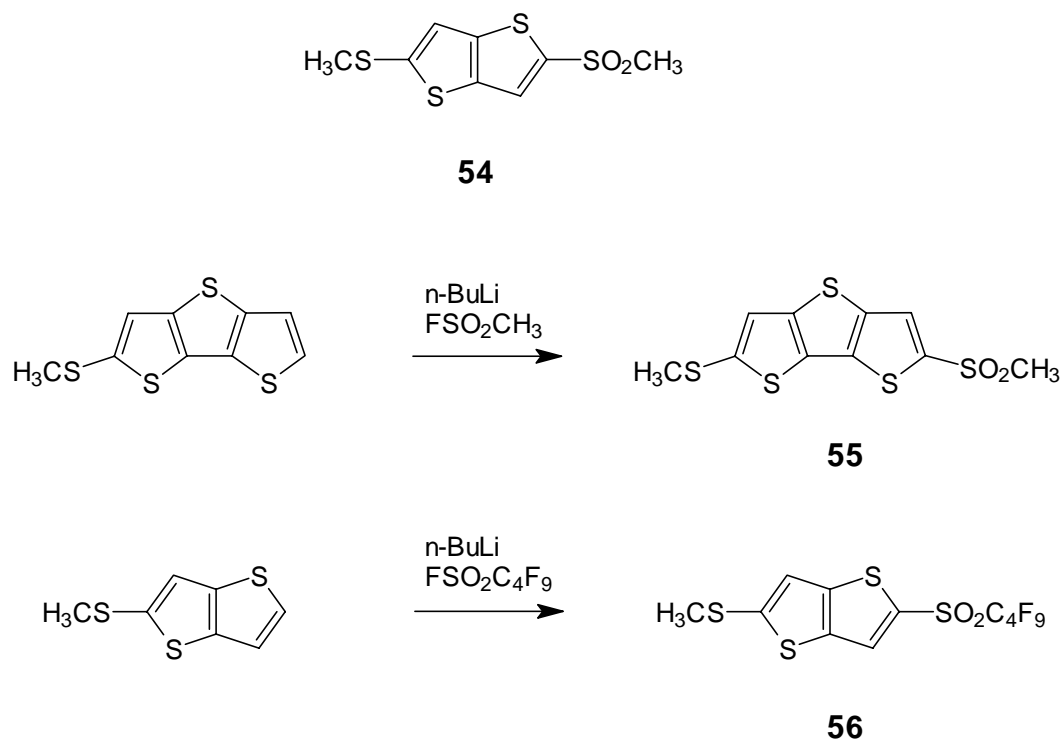


Abb. 12: Darstellung der von **54** abgeleiteten SHG-Chromophore **55** und **56**

Die geringe Effizienz der Reaktion beruht demnach vermutlich auf der Acidität der Methylsulfon-Protonen im Produkt. Wenn das metallierte Substrat vorgelegt wird und folglich während der Umsetzung im Überschuß vorliegt, kann bereits gebildetes Produkt noch vorhandenes Substrat protonieren und damit der Reaktion entziehen. Durch Ergebnisse, die *Tiele*^[85] bei der Optimierung der Synthese von **54** erhielt, konnte dies bestätigt werden: Indem das Mesylfluorid anstelle des metallierten Dithienothiophens vorgelegt und letzteres zugetropft wurde, stieg die Ausbeute im abschließenden Schritt der Synthese von **55** auf 33 %.

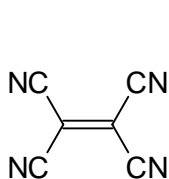
Zur weiteren Steigerung der SHG-Effizienz von Thienothiophen-Chromophoren sollte die Verwendung des gegenüber dem Methansulfon- stärkeren Trifluormethansulfon- (Triflat-)Akzeptors^[86] untersucht werden. Da aber zur Einführung gasförmiges Trifluor-

methansulfonsäurefluorid hätte hergestellt werden müssen, sollte stattdessen die Synthese von **56** mit Perfluorbutansulfonyl-Akzeptor durchgeführt werden. *Moylan et al.*^[87] konnten diesen unter Verwendung des kommerziell verfügbaren Perfluorbutansulfonsäurefluorids in Azole einführen. Die Darstellung von **56** erfolgte nach Metallierung von 2-Methylthio-thieno[3,2-*b*]thiophen und Zugabe des Säurefluorids bei -100 °C. Die Ausbeute war auch hier mit 15 % gering, wurde jedoch nicht weiter optimiert. Das Sulfon **56** konnte durch Umkristallisation und anschließende Sublimation gereinigt werden. Es bildet lange farblose Kristallnadeln, die in sehr voluminöser, watteartiger Form erhalten wurden.

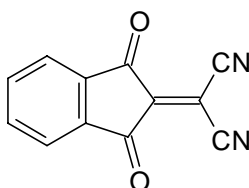
2.2 Synthese der Pyrazolonchromophore

2.2.1 Überblick

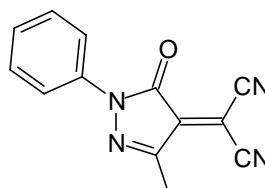
In den Jahren 1988/89 berichteten *Junek et al.*^[88] und *Metwally et al.*^[89] annähernd zeitgleich über die Entwicklung von Farbstoffen mit einem von Struktur und Synthese an die Tricyanovinylgruppe angelehnten Pyrazolon-Akzeptor. Wie schon beim Vergleich zwischen Dicyano- und Tricyanovinylchromophoren deutlich wird, spielt die α -Cyanogruppe in beiden Akzeptoren eine wichtige Rolle, indem sie eine deutliche bathochrome Verschiebung der CT-Absorptionsbande gegenüber in α -Position unsubstituierten Chromophoren bewirkt. Die Lage der längstwelligsten Absorptionsbande erreicht in Farbstoffen mit vergleichbarer Struktur (d.h. Donor und π -Brücke identisch) ähnliche Werte wie bei Verwendung des sehr effizienten Tricyanovinylakzeptors. Gleichzeitig zeigen die Pyrazolonfarbstoffe eine stark ausgeprägte positive Solvatochromie. Es kann daher angenommen werden, daß die jeweiligen Dipolmomente im elektronisch angeregten CT-Zustand deutlich größer sind als im Grundzustand.



57



58

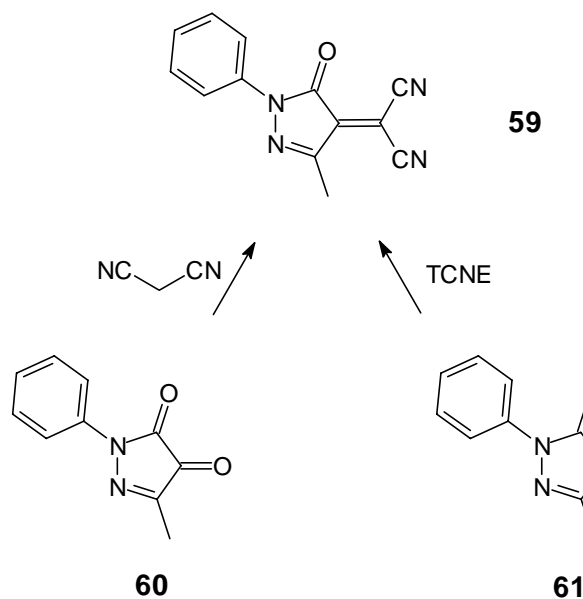


59

Die Einführung eines α -Cyano-Pyrazolonakzeptors zur Darstellung *push/pull*-substituierter Chromophore erfolgt meist über die Addition aktivierter Aromaten an das Dicyanomethylen-Kohlenstoffatom bzw. die zugehörige Doppelbindung des entsprechenden Akzeptor-Synthons. Die Dicyanomethylen-Substruktur eines geeigneten Akzeptor-Synthons (z.B. in **58** oder **59**) kann auf verschiedene Arten erhalten werden. So lassen sich z.B. cyclische 1,2-Dione und 1,2,3-Trione mit Malononitril kondensieren^[90, 91, 92]. *Metwally et al.*^[89] erhielten danach das Dicyanomethylen-Pyrazolon **59** durch Kondensation des Dions **60** mit Malononitril.

Die bereits seit längerem bekannte Reaktivität von TCNE gegenüber einigen CH-aciden Verbindungen, die u.a. zu Tetracyanalkylierungen^[93, 94], cyclisierenden Additionen^[95] und zur Ausbildung einer Dicyanomethylengruppe^[96] angewandt werden kann, nutzten

Junek et al., um das Pyrazolon **61** mit TCNE umzusetzen und auf diese Weise direkt aus einem kommerziell verfügbaren Edukt ein identisches Synthon **59** darzustellen^[88]. Die



Dicyanmethylenverbindungen entstehen dabei durch nukleophilen Angriff einer CH-aciden Komponente an die elektronenarme Doppelbindung des TCNE und die anschließende Stabilisierung des Adduktes durch Retro-*Michael*-Reaktion, d.h. Abspaltung eines Dicyanomethanid-Fragments (Abb. 13^[97]).

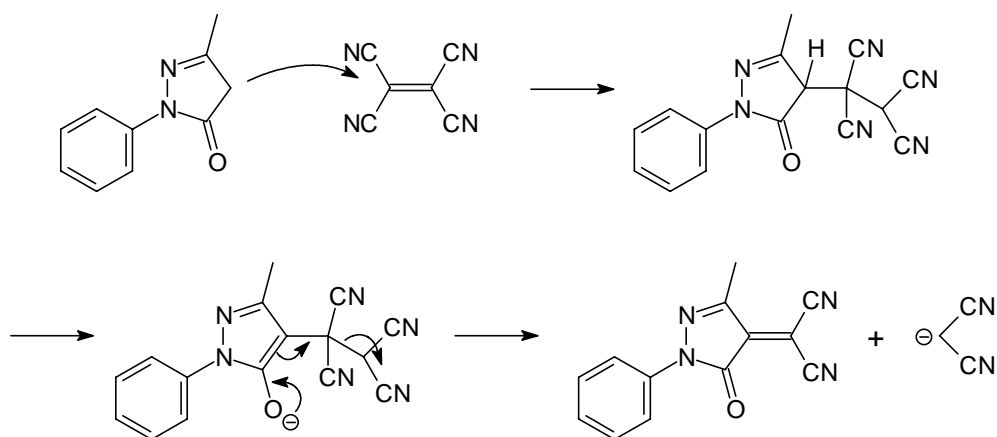


Abb. 13: Mechanismus der Dicyanmethylierung von 3-Methyl-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-5-pyrazolon

In frühen Arbeiten konnten *Junek und Aigner*^[95] das Dicyanomethylenpyrazolon **59** als reaktive Zwischenstufe zwar nicht in Substanz isolieren, postulierten aber dessen Auftreten als reaktive Zwischenstufe. Unter optimierten Bedingungen gelang es ihnen später, die Dicyanomethylenverbindungen der Pyrazolone durch Umsetzung mit TCNE in Acetonitril als dunkle Kristalle zu gewinnen^[88].

Die Produkte stellen bereits Farbstoffe dar, die in Lösung zwischen 545 und 560 nm absorbieren, jedoch über relativ niedrige Extinktionskoeffizienten verfügen. In bezug auf die chemische Reaktivität finden sich Parallelen zum 2-Dicyanomethylen-1,3-indandion^[98-100]: Ebenso wie diese gehen die Dicyanomethylen-Pyrazolone mit primären und sekundären Aminen HCN/Amin-Austauschreaktionen ein. Mit *N*-substituierten Anilinen werden dagegen (thermisch oder photochemisch) Polymethinfarbstoffe gebildet^[101].

2.2.1.1 Farbstoffe

Durch Umsetzung von *N,N*-disubstituierten Anilinen mit dem Dicyanomethylenpyrazolon **59** werden stark gefärbte Polymethine (neutrale Heptamethine) erhalten, die Absorptionsmaxima zwischen 525 und 560 nm aufweisen^[101]. Die primären Addukte, die von **59** mit Dialkylanilinen gebildet werden (vgl. Abb. 14), sind farblos, während die entsprechenden Zwischenstufen bei der sehr ähnlichen Umsetzung von Anilinen mit Dicyanomethylen-Indandion bereits schwach gelb gefärbt sind^[103,104]. Da zudem das Pyrazolon im Vergleich zum Indandion ein sehr preiswertes Edukt darstellt, konnten die Autoren als günstige Alternative eine Farbstoffgruppe anbieten, deren Vertreter vorteilhafte Eigenschaften in Verfahren zum Zwecke der Datenspeicherung aufweisen; so eignen sich die Chromophore z.B. als thermo- oder photoadressierbare Informationsträger in der Datenspeicherung. Sie ermöglichen eine hohe Speicherdichte, da bei ihnen eine schnelle, monomolekulare Farbstoffbildung mit hoher Farbintensität einhergeht^[105,106].

Die Einführung der Akzeptoren wird durch den nukleophilen Angriff von in *p*-Stellung Donor-aktiviertem Benzol an die Dicyanomethyliden-Gruppe des Akzeptorsynthons eingeleitet. Die Regioselektivität der Reaktion wird dabei durch die konkurrierende Nukleophilie von Kern und Donorgruppe bestimmt: Primäre Amine und unsubstituierte Aniline greifen bevorzugt mit dem Stickstoffatom an, und es werden letztlich die entsprechenden, in der Konjugationslänge stark verkürzten, Kondensationsprodukte erhalten^[107], die hier nicht weiter betrachtet werden sollen.

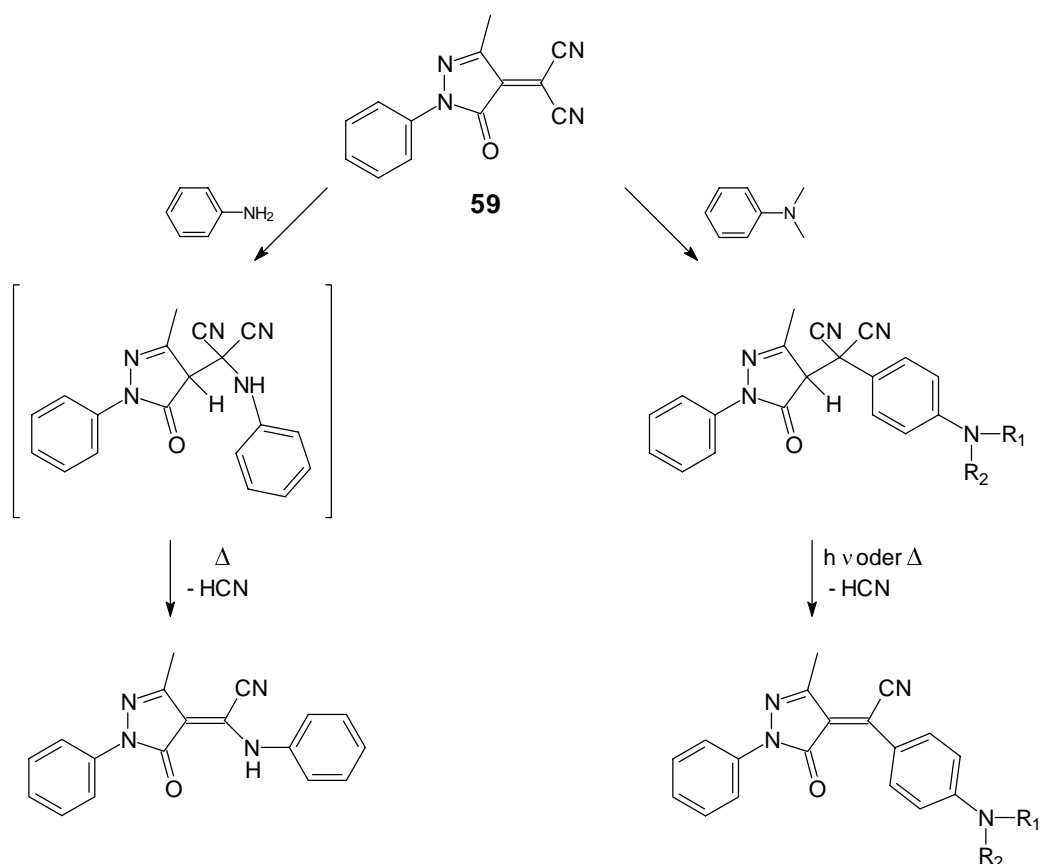


Abb. 14: Addition von Anilin bzw. N,N -Dialkylanilin an das Dicyanomethylenpyrazolon **59** mit nachfolgender HCN -Eliminierung.

Die bis dahin bekannten Synthesen von Pyrazol-Polymethinen nach *Stolle et al.*^[108,109] verlaufen dagegen über die Kondensation von aromatischen Aldehyden mit den entsprechenden CH-aciden Heterocyclen in Gegenwart einer Cyanid-Quelle. Anschließend werden die noch nicht durchkonjugierten Farbstoff-Vorstufen *in-situ* oxidiert.

Pyrazolonchromophore, die den Amino-Donor in einen cyclischen Polyether integrieren, zeigen eine Abhängigkeit der Absorptionswellenlänge von der Gegenwart von Na^+ - bzw. K^+ -Ionen, die mit den betreffenden Kronenethern Komplexe bilden können^[110, 111]. Sie gehören zur Gruppe der sog. Chromoionophore, die von *Vögtle*^[112] sowie *Ueno*^[113] erstmals beschrieben wurden. Dabei hat die Komplexierung der Kationen eine hypsochrome Verschiebung des CT-Absorptionsmaximums des Polymethinfarbstoffes zur

Folge, da das vormalig freie Elektronenpaar des Amino-Donors zur Komplexbildung beiträgt, wodurch seine Verschiebung über eine CT-Resonanzstruktur in Richtung des Akzeptors energetisch ungünstiger wird. Allerdings fällt die von *Junek* beschriebene Farbänderung so gering aus, daß sie analytisch nicht verwertbar sein dürfte. Dies läßt sich auf das Fehlen dissoziationsfähiger Gruppen im komplexbildenden Ring zurückführen. Solche Gruppen, z.B. OH-, führen in Positionen, die in Konjugation mit dem Akzeptor des Farbstoffes stehen, zu einer Deprotonierung, wobei dann der Phenolatrest einen deutlich stärkeren Donor darstellt, als die undissoziierte OH-Gruppe.

Phenole eignen sich aber ebenfalls als nukleophile Aromaten und addieren/eliminieren wie Aniline über ihre C-4-Ringposition an Dicyanomethylenpyrazolon. Die resultierenden Farbstoffe zeigen Absorptionsmaxima, die gegenüber denen der Aniline blauverschoben sind. In Gegenwart von Basen wird der Hydroxy-Donor allerdings deprotoniert, und es erfolgt eine deutliche (> 100 nm) bathochrome Verschiebung der CT-Absorptionsbande^[114].

Mit Indolen und Pyrrolen lassen sich ebenfalls α -Cyano-Pyrazolonfarbstoffe darstellen: Entsprechend der relativ hohen Nukleophilie der Substrate in 3-Position erfolgt der Angriff auf Dicyanomethylen-Gruppen über dieses C-Atom^[115].

2.2.1.2 Mechanismus der Farbgebung

Bei Umsetzung mit aktivierten Aromaten gestatten die Dicyanomethylen-Derivate des Pyrazolons **59** und von Pyrazol-3,5-dion und 1,3-Indandion (im Gegensatz zu TCNE selbst) die Isolierung der jeweiligen primären farblosen Additionsprodukte bei Raumtemperatur. Die nachfolgende HCN-Abspaltung kann wahlweise thermisch in polaren Lösungsmitteln oder auf festem und polarem Trägermaterial bei Temperaturen ab etwa 80 °C durchgeführt werden. Auch trockenes Erhitzen der Reinsubstanz führt am Schmelzpunkt zur Umwandlung.

Die von *Metwally*^[89] vorgenommene Synthese durch Erhitzen der Edukte in Ethanol und anschließende Isolierung der farbigen Endprodukte konnte nicht nachvollzogen werden. Stattdessen wurde die thermische Abspaltung von HCN vorzugsweise in siedendem DMF durchgeführt, weil nur so in kurzer Zeit (einige Stunden) ein hoher Umsatz erreicht werden konnte. Wenn möglich wurde jedoch die photochemische Route gewählt, weil meist deutlich höhere Ausbeuten und weniger Nebenprodukte erhalten wurden. Die Belichtung

erfolgte bei einer Wellenlänge von 254 nm mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe. Die Photoeliminierung wurde meist in Methanol oder Ethanol bei Raumtemperatur durchgeführt. In Fällen geringer Löslichkeit der Addukte wurde die thermische Variante gewählt, weil in siedendem DMF meist keine Löslichkeitsprobleme auftraten.

Kinetischen Untersuchungen von *Uray* und *Thratnigg*^[116] zufolge konnte die farbgebende Reaktion als anionischer *ElcB*-Mechanismus^[117] identifiziert werden: die HCN-Abspaltung erfolgt durch β -Eliminierung aus einem polaren Substrat, wobei der Farbstoff mit einer ausgeprägten Elektronendelokalisierung als stark dipolares Endprodukt entsteht. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist lösemittelabhängig; es konnte eine Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten mit einem E_T -Parameter (Übergangsenergie als Maß für die Lösemittelpolarität^[118]) gefunden werden.

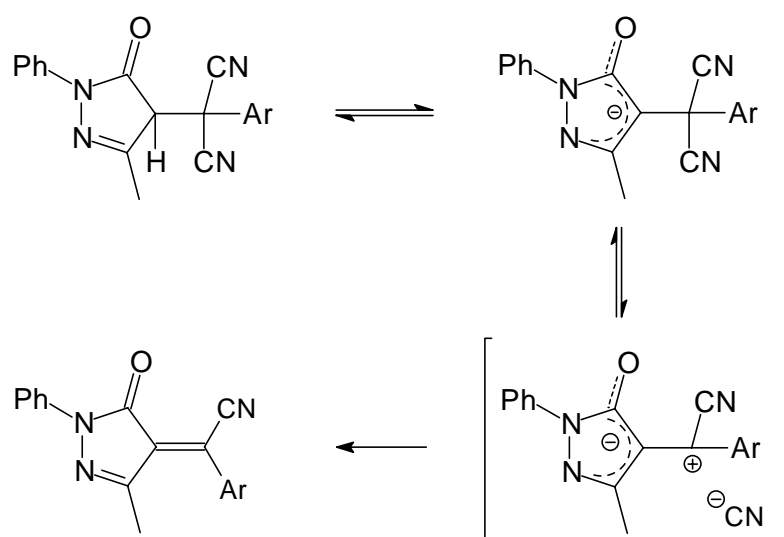


Abb. 15: Verlauf der HCN-Abspaltung aus dem primären Addukt nach einem *ElcB*-Mechanismus^[116]

Die Zunahme der Geschwindigkeit mit der Lösemittelpolarität weist auf die Bildung von Ladungen im Übergangszustand hin, und die hohe Geschwindigkeit in polaren aprotischen gegenüber protischen Lösemitteln spricht gegen die Anwesenheit solvatisierter Anionen im Übergangszustand (Abb. 15).

Junek et al. schlossen daher auf das Auftreten von Ionenstrukturen, mithin auf die Abtrennung des Cyanidions ohne gleichzeitige Solvation der Ionen. Da keine Basenkataly-

se gefunden wurde, sollte die Abspaltung des Protons in einem vorherigen schnellen Schritt erfolgt sein.

Die Farbstoffbildung kann ebenfalls auf festem Trägermaterial erfolgen. *Uray* und *Trathnigg*^[116] beschrieben die Umsetzung durch trockenes Erhitzen der farblosen Addukte auf Glas und auf Filterpapier. Durch eigene Versuche wurde festgestellt, daß auch auf Silicagel durch Erhitzen oder Belichtung bei 254 nm eine schnelle Umsetzung innerhalb von Sekunden ermöglicht wird. Dieses Verfahren gestattete im Laufe der experimentellen Arbeiten eine ausnahmslos zuverlässige Vorhersage über das Gelingen der entsprechenden Farbstoffbildung in Lösung.

2.2.2 Pyrazolon-Derivate als NLO-Chromophore

Im Gegensatz zum vielfach genutzten Tricyanovinyl-Akzeptor ist die Pyrazolongruppe bisher nicht in Farbstoffen für die nichtlineare Optik verwendet worden. Es kann aber aufgrund der vergleichbar langwelligen Absorptionscharakteristik und der ausgeprägten Solvatochromie angenommen werden, daß Pyrazolon-Derivate effiziente NLO-Akzeptoren darstellen. Insbesondere wenn der Akzeptor-Heterocyclus über eine α -Cyanovinyl-Substruktur mit π -Brücke und Donor konjugativ verbunden wird.

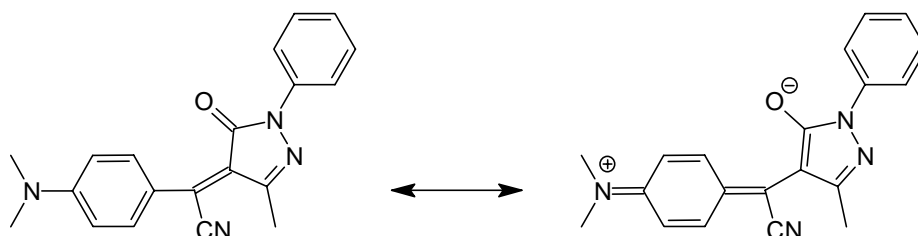


Abb. 16: CT-Übergang in Pyrazolon-Chromophoren unter Ausbildung eines aromatischen Akzeptors bei der ladungstrennten mesomeren Form (rechts).

Der Pyrazolonring leistet einen stabilisierenden Beitrag bei der Ausbildung des ladungstrennten ersten angeregten CT-Zustandes: Aus den mesomeren Grenzstrukturen wird deutlich, daß im Akzeptorfragment ein delokalisiertes π -System entsteht, dem in begrenztem Maße aromatischer Charakter zugesprochen werden kann (Abb. 16). Dadurch wird die Akzeptorstärke erhöht, was in der sehr langwelligen Absorptionscharakteristik entsprechender Chromophore zum Ausdruck kommt.

Für NLO-Untersuchungen sollte daher eine Reihe bekannter sowie bis dahin unbekannter Chromophore synthetisiert werden. Zur letzteren Gruppe gehören die mit Amino-Donorgruppen substituierten Thiophen-verbrückten Chromophore. Diese bieten die Möglichkeit, die NLO-Effizienz des Pyrazol-Akzeptors in Kombination mit optimierten π -Brücken zu untersuchen, um eine Abschätzung der NLO-Effizienz im Vergleich mit den entsprechenden Tricyanovinylchromophoren zu ermöglichen, die ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden.

Zur Fixierung eines geeigneten NLO-Chromophors in einer Polymermatrix wird das Farbstoffmolekül in der Regel mit einem funktionalisierten Spacer versehen, der die Anbindung durch polymeranaloge Reaktion oder durch Copolymerisation erlaubt. Aus präparativen Gründen wird der Spacer meistens am Donor-Substituenten des Chromophors eingeführt, d.h. oftmals in einem frühen Stadium der Synthese. Dadurch kompliziert sich zwangsläufig deren weiterer Verlauf, da die Reaktivität der funktionellen Gruppe am Spacer berücksichtigt werden muß. Die Verwendung von Schutzgruppen ist meist notwendig und führt zu mindestens zwei zusätzlichen Reaktionsschritten. Im Gegensatz zu den Chromophoren selbst werden die Spacer-funktionalisierten Derivate jedoch in der Regel nicht nur in analytischem Maßstab dargestellt. Bei der Synthese NLO-aktiver Polymere sollten stattdessen Gramm-Mengen erhalten werden können, und das stellt hohe Anforderungen an die Synthese, die sich auf möglichst wenige Reaktionsschritte mit akzeptablen Ausbeuten beschränken muß.

Pyrazol-Derivate ermöglichen es aufgrund ihrer Konstitution, die Einführung des funktionalisierten Spacers in die Einführung des Akzeptors zu integrieren, also in einem die Chromophorsynthese meist abschließenden Schritt. Dazu kann ein Spacer prinzipiell zwei Positionen belegen: entweder am C-3-Atom des Pyrazolringes oder an einer peripheren Position des Phenylsubstituenten. Um eine Anbindung über den Akzeptor zu ermöglichen, sollten Chromophore nach beiden Varianten synthetisiert werden.

Um die Ausrichtung von NLO-Chromophoren in einer polymeren Matrix zu stabilisieren, kann eine Vernetzung unter Einbeziehung der Chromophore selbst günstig sein. Dazu werden bifunktionalisierte Farbstoffmoleküle benötigt, d.h. eine Anbindungsmöglichkeit muß bei konventionellen NLO-Chromophoren sowohl über die Donor- als auch über die Akzeptorgruppe möglich sein, durch Spacer mit verschiedener Reaktivität, die in individuellen Reaktionsschritten sukzessive angebunden bzw. vernetzt werden können. Auch

dazu eignet sich der Pyrazolakzeptor, während Tricyanovinyl sich in dieser Hinsicht nicht funktionalisieren läßt.

Als Nachteil des Pyrazol-Akzeptors kann dessen vergleichsweise hohes Molekulargewicht angesehen werden. Allerdings fällt die Zunahme vor allem bei kleinen Chromophoren überproportional deutlich aus. Da meist erst relativ große Chromophore mit einer ausgedehnten Konjugationslänge brauchbare β -Werte liefern, dürfte der zu erwartende Abfall der spezifischen β - oder r_{33} -Werte relativ gering bleiben.

2.2.2.1 Synthese Thiophen-verbrückter Chromophore

Die Umsetzung von Dicyanmethylenpyrazolonen mit aktivierten Aromaten wurde von *Junek et al.* mit *N*-alkylierten Anilinen^[119], Phenolen^[114], Indolen und Pyrrolen^[115] durchgeführt. Die primären Addukte wurden in Eisessig bei mäßigen Temperaturen erhalten und auch isoliert, da man zunächst nicht nur an den Farbstoffen interessiert war, sondern für Thermo- oder Photorecordingverfahren auch die farblosen, aber leicht umzuwandelnden Vorstufen benötigte.

Thiophen- und Thieno[3,2-*b*]thiophen-Aromaten haben sich als leicht polarisierte π -Brücken in NLOphoren bewährt^[57, 120]. Es sollten daher die entsprechenden Chromophore dargestellt werden, um Informationen über die NLO-Effizienz des Pyrazol-Akzeptors zu erhalten.

Die Synthesen der entsprechenden Thiophen-, Thieno[3,2-*b*]thiophen- und Styrylthiophen-verbrückten Farbstoffe waren bisher nicht durchgeführt worden. Thiophene als elektronenreiche Aromaten besitzen eine nukleophile Aktivierung am C-2-Atom. Wenn eine zusätzliche Aktivierung durch Donorsubstituenten vorliegt, sollte die Addition an Dicyanomethylen-Pyrazolon mit anschließender Umsetzung zu tiefgefärbten D/A-substituierten Chromophoren für eine Vielzahl von Thiophen-Derivaten möglich sein.

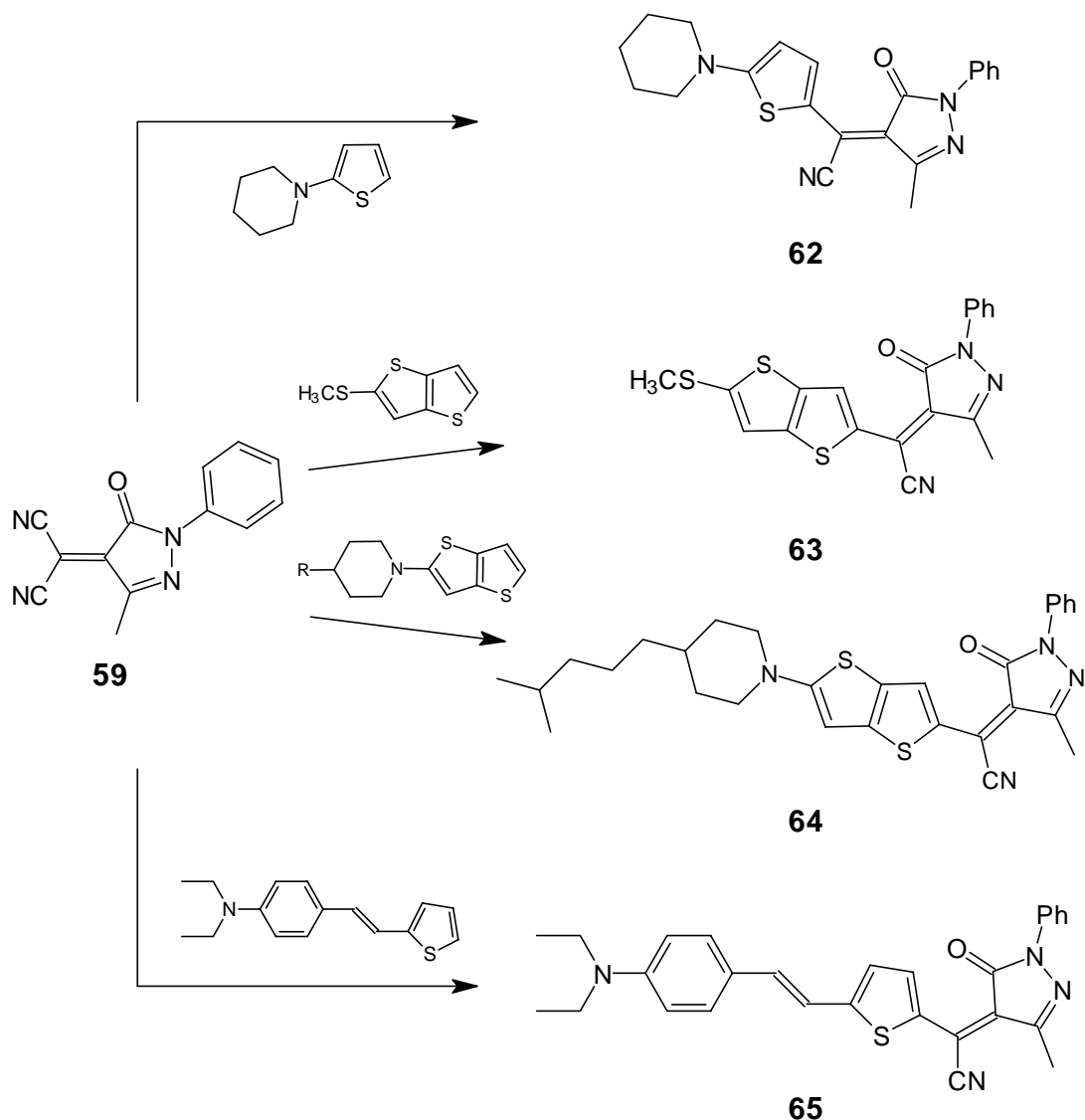


Abb. 17: Syntheschema der Thiophen-verbrückten NLOphore mit Pyrazolon-Akzeptor

Da auf eine Isolierung der primären Addukte in der Regel verzichtet werden konnte, sollte die Anlagerungsreaktion zweckmäßigerweise bereits in Alkohol erfolgen, so daß die anschließende Bestrahlung direkt in der Reaktionslösung vorgenommen werden konnte. Dies gelang jedoch nur bei der Synthese des stilbenverbrückten Chromophors **65**, wobei hier die Verwendung anderer Lösemittel erfolglos blieb.

Die von Junek beschriebene Verwendung von Eisessig im ersten Reaktionsschritt zur Adduktbildung erlaubte lediglich die Synthese des mit einem Thiomethyl-Donor versehe-

nen Thieno[3,2-*b*]thiophen-Chromophors **63**. Das farblose Addukt wurde durch Zusatz von Wasser ausgefällt und isoliert, auf eine umfassende Charakterisierung jedoch verzichtet. Die nachfolgende Belichtung wurde in Methanol durchgeführt, wobei aufgrund der geringen Löslichkeit des Produkts dieses direkt aus der Lösung in analysenreiner Form abfiltriert werden konnte.

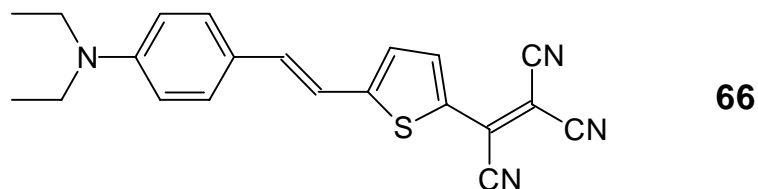
Die Reaktion von 2-Amino-substituiertem Thiophen bzw. Thieno[3,2-*b*]thiophen mit **59** gelang trotz Anlehnung an Literaturvorschriften zunächst nicht. Erst die Verwendung von Pyridin als Lösemittel ermöglichte die Bildung des primären Adduktes. Dabei wird durch sekundenschnelle Entfärbung der wegen **59** dunkelvioletten Lösung der Abschluß der Umsetzung angezeigt. Da eine Isolierung des primären Addukts nicht gelang, und eine Belichtung direkt in Pyridin nicht möglich war, wurde das Lösemittel entfernt und das dunkle Rohprodukt in Methanol belichtet.

Mit einem Quecksilberniederdruckbrenner konnte erst nach 36-stündiger Belichtung ein vollständiger Umsatz des Primäradduktes beobachtet werden. Auffällig ist die sehr gute Löslichkeit des Farbstoffs **62** im Vergleich zum entsprechenden TCV-Derivat **27**. Hier wird ein Vorteil des unsymmetrischen Pyrazol-Akzeptors gegenüber Multi-Cyano-Akzeptoren deutlich. Die bessere Löslichkeit, die durch den Heterocyclus vermittelt wird, erlaubt dabei die Verwendung vormals kritischer Chromophore, die mit TCV-Substituenten nicht ausreichend löslich waren. Weiterhin kann durch strukturelle Variation des Pyrazol-Heterocyclus die Löslichkeit weiter gesteigert werden, so z.B. durch Einführung von Alkylketten am Pyrazolring oder in den Phenylsubstituenten. Für diesen Aspekt gilt sinngemäß dasselbe, was schon in bezug auf die Einführung funktionalisierter Spacer gesagt wurde.

Da bei Thienothiophen-Chromophoren mit cyclischer Donorgruppe nur eine äußerst geringe Löslichkeit gefunden wurde, sollte das mit einem löslichen Donor aktivierte Thienothiophen **34** mit Dicyanomethylen-Pyrazolon **59** umgesetzt werden.

Die Adduktbildung erfolgte wie für **62** beschrieben zunächst in Pyridin, da sich andere Lösungsmittel bei diesem Schritt für Aminothiophene und -thienothiophene als ungeeignet erwiesen haben. Abschließend wurde in Methanol belichtet, und es konnte bereits nach 1.5 h kein Edukt mehr nachgewiesen werden. Das Produkt **64** wurde in 46 %iger Ausbeute erhalten. Die Löslichkeit des Farbstoffs ist ausgezeichnet. Gegenüber dem zu **64** analogen Chromophor mit TCV-Akzeptor hat sich die Löslichkeit in den gängigen organi-

schen Lösemitteln noch einmal deutlich verbessert und ist für alle präparativen und meßtechnischen Zwecke ausreichend. Es kann angenommen werden, daß der strukturell sehr heterogene und unsymmetrische Pyrazolon-Akzeptor gegenüber der TCV-Gruppe eine bessere Handhabung der jeweiligen Chromophore ermöglicht.

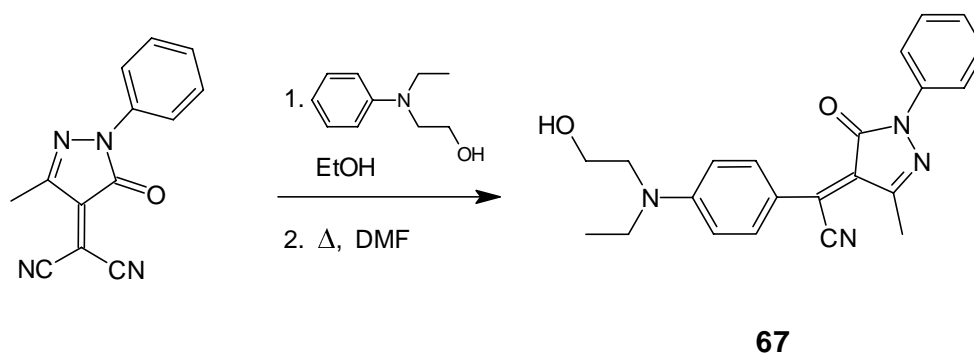


Die Synthese des Chromophors **65** mit zentraler Ethylenbrücke sollte einen NLOphor ergeben, der die für optoelektronische Anwendungen notwendige Effizienz besitzen könnte, denn der entsprechende TCV-Chromophor **66** gehört zu den leistungsfähigsten bisher bekannten NLOphoren. Die Addition des durch Amino-Donor aktivierten Substrats an das Akzeptor-Edukt **59** gelang nur in Ethanol. Die photochemische Abspaltung wurde *in-situ* durchgeführt. Die Ausbeute konnte dabei lediglich bis auf 15 % optimiert werden. Die *E*-Konfiguration der Ethylenbrücke wird durch die große Kopplungskonstante von 15.9 Hz belegt. Das Absorptionsmaximum liegt in Chloroform bei 680 nm und ist damit gegenüber **66** um 40 nm bathochrom verschoben. Außerdem hat sich die Löslichkeit von **65** gegenüber **66** deutlich verbessert. Gegenüber Alkoholen ist **65** stabil, während sich alkoholische Lösungen von **66** im Verlauf einiger Stunden rot färben. Dies belegt die gute chemische Stabilität des Pyrazolon-Akzeptors besonders in ausgedehnten und langwellig absorbierenden Chromophoren. Daher sollte ein Polymer-anbindungsfähiges Derivat von **65** hergestellt werden, wie im folgenden Kapitel dargestellt wird.

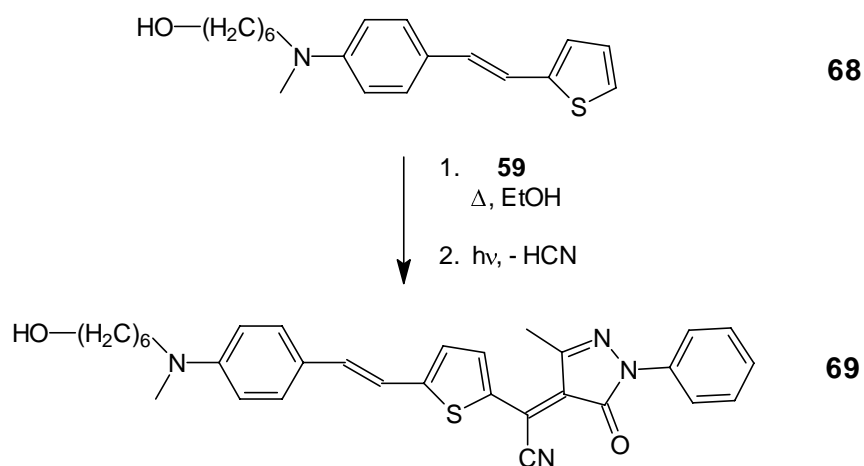
2.2.2.2 Synthesen anbindungsfähiger Pyrazolon-Farbstoffe

Um einfache benzolverbrückte Chromophore mit Pyrazolon-Akzeptor zu erhalten, bot sich zunächst die Umsetzung des Dicyanomethylen-Pyrazolons **59** mit 2-(Ethylanilino)-1-ethanol an. Die freie Hydroxygruppe sollte in der Reaktion zur Einführung des Akzeptors keine unerwünschten Reaktionen eingehen, da die Umsetzungen, d.h. die Anlagerungsreaktion zum Primäraddukt sowie die photochemische Eliminierung, ohnehin meist in protischen Lösemitteln durchgeführt werden. Der Chromophor **67** wurde daher sowohl

thermisch als auch photochemisch unter den jeweiligen Standardbedingungen synthetisiert; die Bildung des Primäraddukts in Ethanol und die anschließende HCN-Abspaltung in siedendem DMF erwiesen sich als die effizientesten Verfahren. Das Produkt **67** wurde zunächst als metallisch schimmernder, teerartiger Feststoff erhalten, der nur schwierig zu kristallisieren war.



Um ein Derivat des Chromophors **65** kovalent in einer Polymermatrix fixieren zu können*, wurde zunächst die funktionalisierte π -Brücke **68** nach einem von *Jen et al.*^[121] vorgestellten Verfahren hergestellt. Anschließend konnte der Akzeptor durch Addition von **68** an **59** und nachfolgende photochemische HCN-Abspaltung in 31 %iger Ausbeute eingeführt werden.



Die *E*-Konfiguration der zentralen Ethylenbrücke ließ sich nach Auswertung des ^1H -NMR-Spektrums anhand der Kopplungskonstante von 15.9 Hz sicher zuordnen. Die

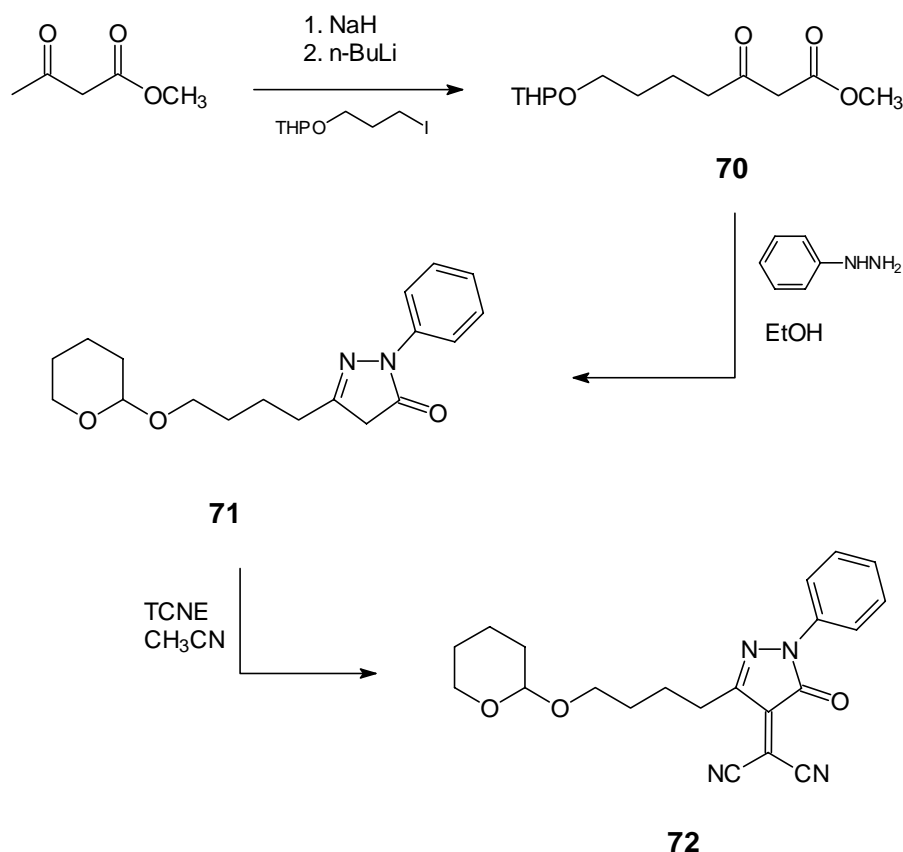
* Diese Synthese wurde in Zusammenarbeit mit S. Zippel durchgeführt.

Bildung von Z-Isomeren während der Reaktion konnte nicht beobachtet werden. Die CT-Bande im UV/Vis-Spektrum liegt bei 672 nm und ist gegenüber der Absorption des Basis-Chromophors **65** um 8 nm hypsochrom verschoben. Dies kann auf die schlechteren Donoreigenschaften zurückgeführt werden, die aufgrund der Methylgruppe in **69** zu erwarten waren.

Zur Einführung eines Hydroxyalkyl-Spacers direkt am Pyrazolring eignet sich die 3-Position. Die entsprechende Derivatisierung wurde beim Aufbau des Pyrazolonringes durchgeführt. Ausgehend vom Acetessigsäuremethylester wurde nach *Moody et al.*^[122] eine doppelte Metallierung durchgeführt: zunächst wurde die acidere Methylengruppe zwischen den Carbonylgruppen mit Natriumhydrid deprotoniert. Die nachfolgende Deprotonierung des Salzes konnte dann mit der stärkeren Base n-Butyllithium an der Methylgruppe durchgeführt werden. Der S_N2-Angriff auf das als THP-Ether geschützte 3-Iodpropanol verlief dann wegen der höheren Nukleophilie über das zuletzt deprotonierte C-Atom.

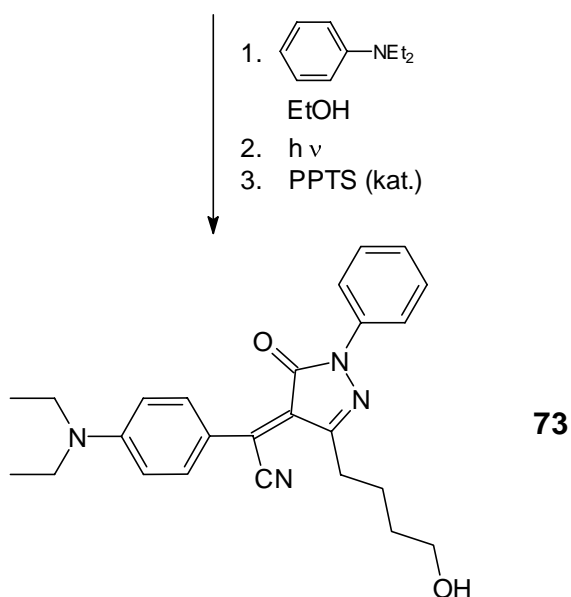
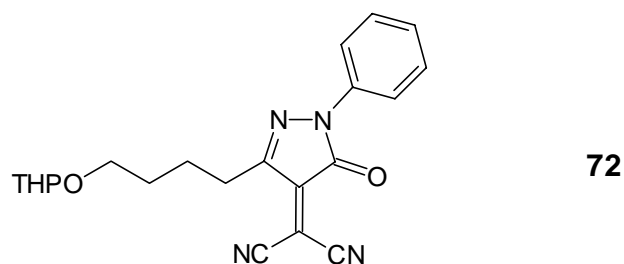
Die Kondensation der β -Dicarbonylverbindung **70** mit Phenylhydrazin wurde in abs. Ethanol durchgeführt. Um die Schutzgruppe, die in der weiteren Synthese noch benötigt wurde, nicht zu spalten, mußte dabei auf strikten Ausschluß von Säurespuren geachtet werden. Das Produkt wurde in 85 %iger Ausbeute als gelbes Öl erhalten.

Die nachfolgende Umsetzung mit TCNE konnte nur mit mäßigem Erfolg durchgeführt werden: Trotz mannigfacher Variation der Reaktionsbedingungen wurde nur in Acetonitril ein zersetzliches Produkt **72** erhalten, dessen chromatographische „Aufreinigung“ regelmäßig zum Totalverlust führte. Daher mußte letztlich das Rohprodukt zur weiteren Synthese der entsprechenden Farbstoffe verwendet werden.



Nach Umsetzung mit *N,N*-Diethylanilin ergab das Dicyanomethylen-Pyrazolon **72** das goldfarbene, teerartige Produkt **73** in 34 %iger Ausbeute.

Die geringe Stabilität der derivatisierten Akzeptorvorstufe **72** gab Anlaß, nach Alternativen zur Einführung eines Pyrazol-Akzeptors mit integrierter Anbindungsmöglichkeit zu suchen. Es sollte geprüft werden, ob sich bereits mit dem CH-aciden Pyrazolon **71** langwellig absorbierende Chromophore darstellen lassen. Durch *Knoevenagel*-Kondensation mit Aldehyden hätte lediglich ein Substituent mit der Akzeptorstärke der Dicyanovinyl-Gruppe erwartet werden können. Bei einer Umsetzung mit Nitrosogruppen sollten dagegen Chromophore zugänglich sein, die ein elektronegatives Stickstoffatom anstelle der Cyanomethin-Gruppe an der entsprechenden Position im Konjugationspfad des Chromophors enthalten. Da beide Strukturelemente den Cyanin-(Teil-)Charakter^[123] eines Chromophors erhöhen, sollten vergleichbar langwellig absorbierende Chromophore erhalten werden (Abb. 18). *Griffiths*^[124] konnte auf diese Weise Farbstoffe darstellen, deren Absorptionsmaxima bis in das NIR-Gebiet reichen.



Daher wurden das CH-acide und Hydroxy-derivatisierte Pyrazol **71** mit *N,N*-Diethyl-4-nitrosoanilin kondensiert und daraus in guter bis sehr guter Ausbeute der Chromophor **75** erhalten. Die Synthese wurde unter Standardbedingungen^[80] in abs. Ethanol durchgeführt. Die Abspaltung der THP-Schutzgruppe konnte im Anschluß an die Kondensation durch einfache Zugabe von PPTS *in-situ* erfolgen.

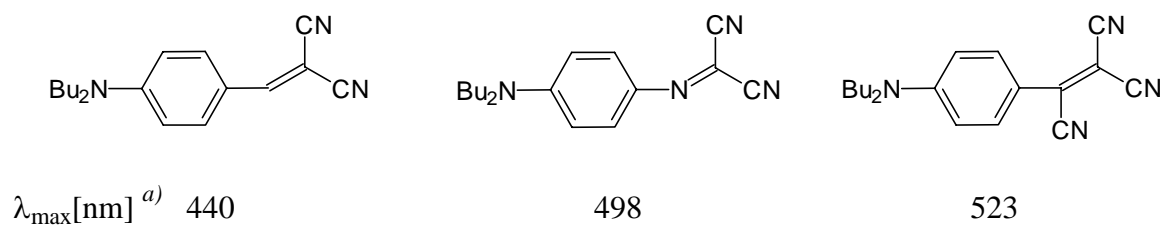
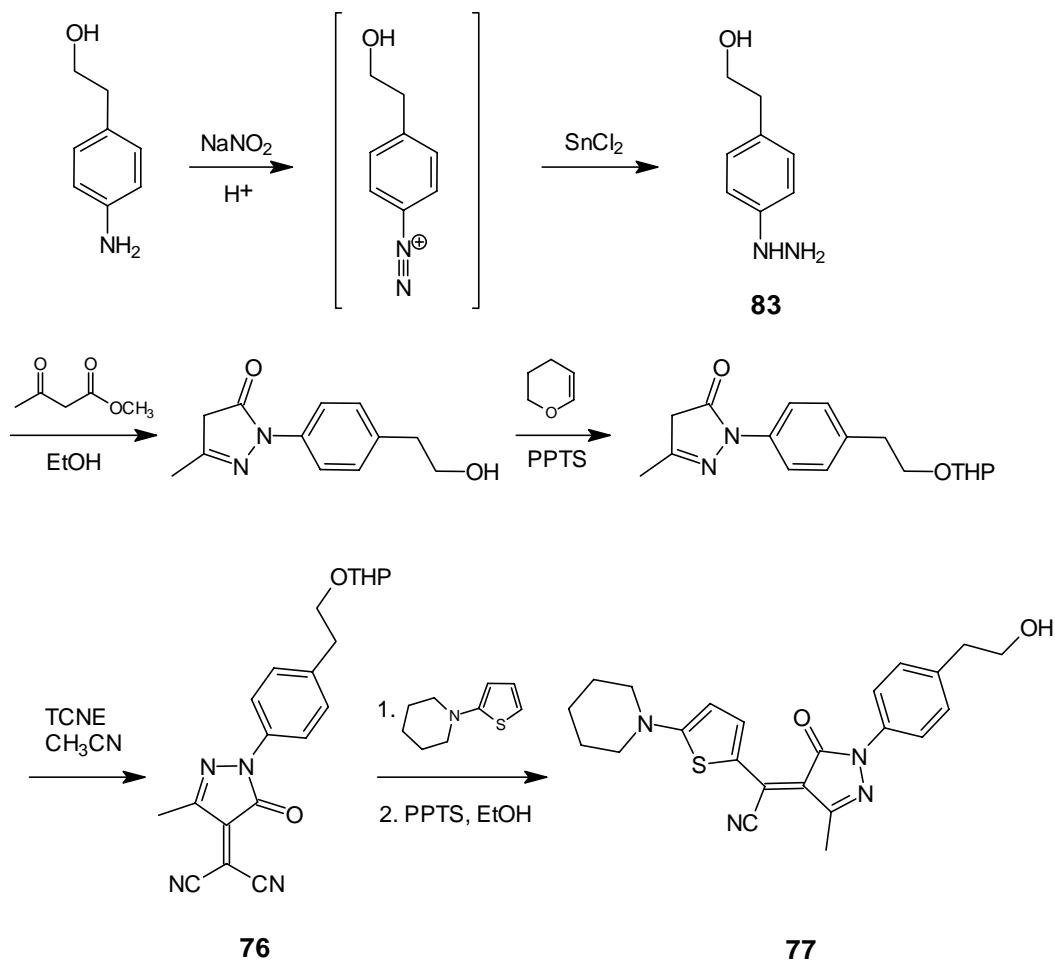


Abb. 18: Absorptionsmaxima ähnlicher Chromophore mit nach dem Polymethinkonzept gesteigerter Akzeptorstärke^[123] ^{a)} in PMMA-Matrix



werden konnte, mußte daher **76** in nur etwa 80 %iger Reinheit mit 1-(2-Thienyl)piperidin zum Chromophor **77** in Ethanol umgesetzt werden. Die Anlagerungsreaktion war innerhalb von 30 s beendet, wie durch Entfärbung der Lösung angezeigt wurde. Die schnelle Umsetzung von Amino-aktiviertem Thiophen mit einem Dicyanomethylen-Pyrazolon war schon bei der Darstellung von **62**, allerdings in Pyridin, beobachtet worden (Kap. 2.2.2.1). Nach der anschließenden Belichtung erfolgte dann die PPTS-katalysierte Abspaltung der Schutzgruppe *in-situ*. Die Ausbeute betrug 27 %, bezogen auf das eingesetzte Aminothiophen. Das Produkt **77** kristallisierte aus Acetonitril in dunkelroten Prismen.

2.2.3 Pyrazolidin-3,5-dion-Derivate als NLO-Chromophore

Im Vergleich mit dem Pyrazolon-Akzeptor bewirkt der Pyrazolidin-3,5-dion-Substituent eine weitergehende bathochrome Verschiebung des längstwelligen Übergangs, wie ein

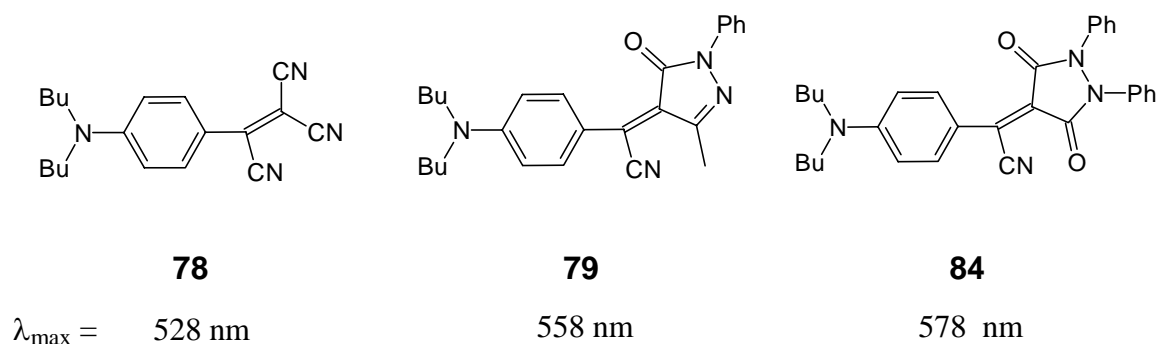
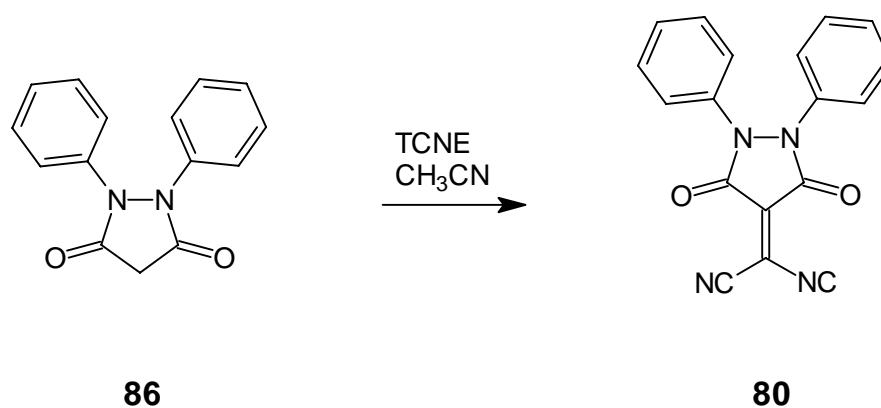
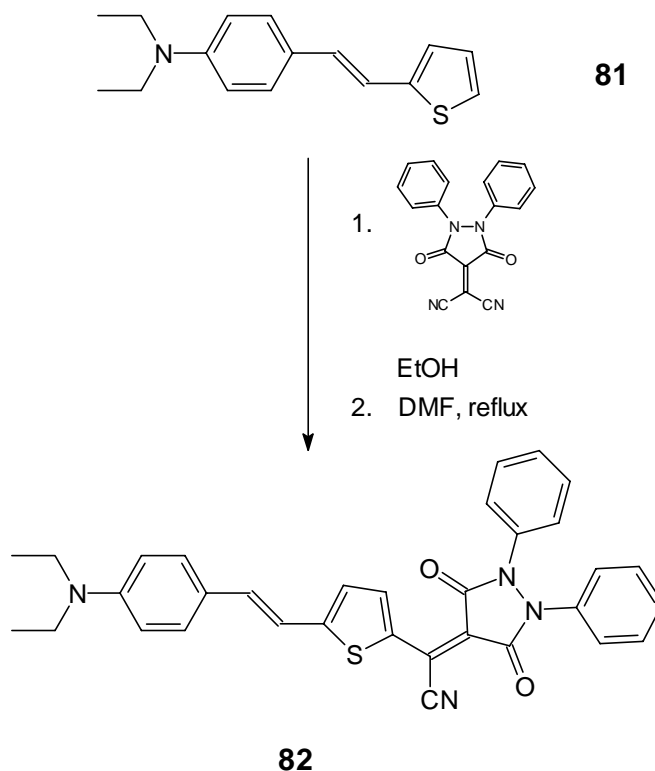


Abb. 19: Lage der Absorptionsmaxima ähnlicher TCV-, Pyrazolon- und Pyrazoldion-Chromophore (in Chloroform)

Vergleich der einfachen Chromophore **78**, **79** und **84** zeigt (Abb. 19). Es sollte daher untersucht werden, ob durch das Dion in Kombination mit einer leistungsfähigen π -Brücke eine NLO-Effizienzsteigerung gegenüber Pyrazolonen erzielt werden kann. Dazu sollte ein dem Chromophor **65** analoges Molekül synthetisiert werden.



Der Pyrazolidin-3,5-dion-Heterocyclus **86** wurde zuerst von *Tsumaki*^[127] dargestellt, und zwar durch Kondensation von Malonsäuredichlorid mit 1,2-Diphenylhydrazin in Ether. Eine andere verbreitete Methode zur Darstellung ist die Kondensation zwischen Malonestern und Hydrazinen unter Verwendung von Na-Alkoxiden^[128-130].



Die besten Ausbeuten in der Synthese von **86** erzielten *Holmers* und *Vennerstrom*^[131]. Nach deren Methode wurde die Kondensation von Diphenylhydrazin mit Diethylmalonat in siedendem Chlorbenzol mit NaH als Base durchgeführt. Die Ausbeute entsprach mit 71 % in etwa der Literaturangabe. Anschließend wurde das Pyrazoldion nach *Junek et al.*^[132] mit TCNE in Acetonitril zum Dicyanomethylenpyrazoldion **80** umgesetzt.

Die Adduktbildung von **80** mit aktivierten Aromaten kann in polar-protischen Lösemitteln erfolgen, die HCN-Abspaltung in der Farbgebungsreaktion anschließend thermisch oder photochemisch durchgeführt werden^[133]. Die Anlagerung von **80** an **81** ergab einen farblosen und schwerlöslichen Niederschlag. Die Belichtungsreaktion in Ethanol gelang daher nicht, und so mußte HCN thermisch in siedendem DMF eliminiert werden. Das Produkt **82** wurde in Form von bronzefarbenen Kristallen erhalten, die bei 225-226 °C schmelzen, die Ausbeute betrug 28.5 %. Die Löslichkeit des Chromophors ist gegenüber der Pyrazolon-Verbindung **65** etwas herabgesetzt. Die zentrale Ethylen-Brücke zeigt auch hier *E*-Konfiguration (Kopplungskonstante zwischen den Ethylen-Protonen: 15.8 Hz). Das Absorptionsmaximum hat sich gegenüber **65** erwartungsgemäß deutlich (um 42 nm auf 722 nm) bathochrom verschoben, im Vergleich zum TCV-Chromophor **66** beträgt die Verschiebung sogar 82 nm. Gegenüber Alkoholen zeigt **82** keine Zersetzungsempfindlichkeit, so daß eine Derivatisierung prinzipiell möglich sein sollte.

2.3 Synthese der Chromophore mit Tricyanochinodimethan-Akzeptor

2.3.1 Überblick

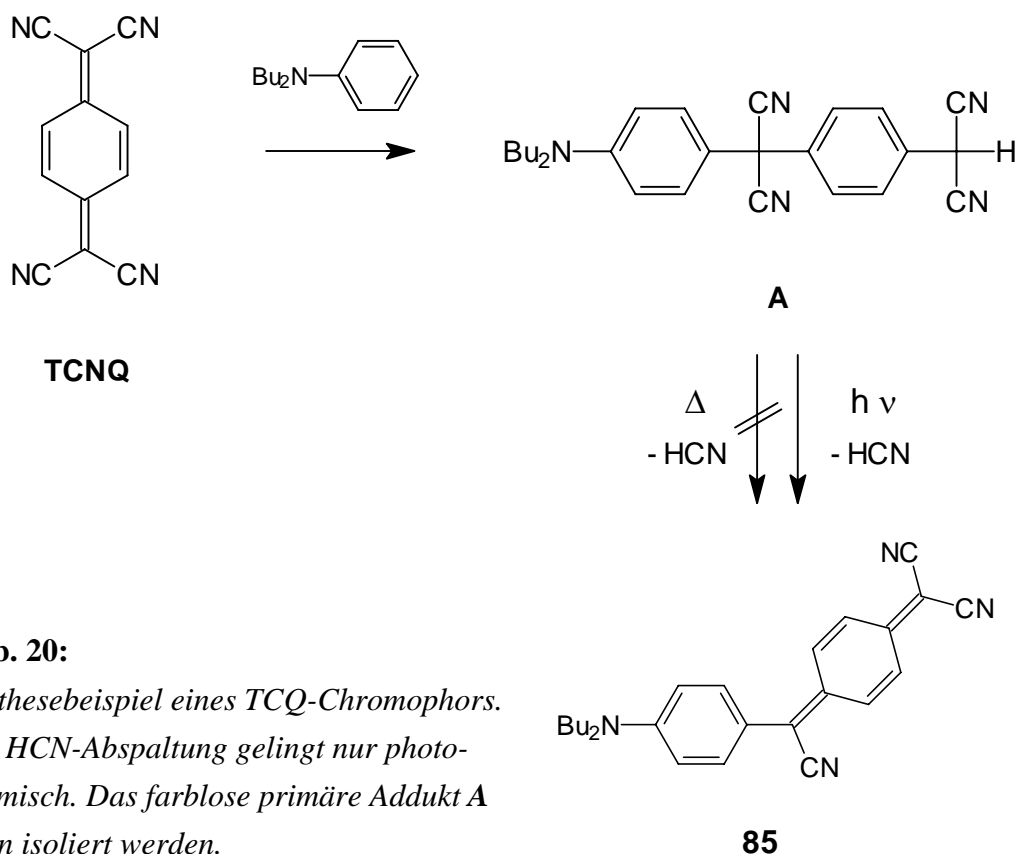
Das 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan (TCNQ) ist seit 1960 bekannt^[134], und seine Chemie wurde in den folgenden Jahren ausführlich untersucht^[135, 136]. Die hohe Elektronenaffinität^[137] erlaubt die Bildung stabiler *charge-transfer*-Salze mit vielen organischen und anorganischen Elektronendonoren. Ein Vergleich der Elektronenaffinitäten (EA) zahlreicher organischer π -Säuren zeigt^[138], daß TCNQ ($EA_{\text{abs.}} 2.8 \text{ eV}$) zusammen mit TCNE ($EA_{\text{abs.}} 2.75$) zu den stärksten bekannten neutralen organischen Elektronenakzeptoren gehört. Gesteigert werden kann die Elektronenaffinität von TCNQ noch durch die Einführung von Cyano- und/oder Fluoro-Substituenten in den Chinonring.

Die Cyano-Gruppen lassen sich in Substitutionsreaktionen z.B. mit primären und sekundären Aminen austauschen^[139]. Mit aktivierten Aromaten werden tiefgefärbte Verbindungen erhalten, die den Tricyanochinodimethan-Akzeptor (TCQ) enthalten und somit ein *push/pull*-Substitutionsmuster besitzen. *Bespalov* und *Titov*^[140] geben eine ausführliche Übersicht über die Chemie des TCNQ in Additions-, Substitutions- und Komplexbildungsreaktionen.

Der TCQ-Akzeptor wurde bisher nicht in ungeladenen NLOphoren eingesetzt, er ist jedoch als Substituent in Farbstoffen seit Anfang der 70er Jahre bekannt. In der Genesis der NLOphore zeigen sich hier Parallelen zur Entwicklung des TCV-Akzeptors, der in den 50er Jahren von *McKusick et al.* für die Farbstoffsynthese entdeckt wurde[2]. Erst 1987 wurden von *Singer et al.*^[141] damit erste NLOphore dargestellt, bevor dann ab 1993 mit großem Erfolg das Potential zahlreicher Tricyanovinyl-Chromophore für NLO-Anwendungen demonstriert werden konnte^[120, 142-144].

Die Entwicklung der langwellig absorbierenden *push/pull*-substituierten TCQ-Farbstoffe wurde von *Bespalov et al.*^[145] 1972 initiiert. Die Gruppe hat auch den Großteil der weiteren Forschung in den folgenden 15 Jahren durchgeführt^[138, 146-155], ohne jedoch die Verwendung der Chromophore als funktionelle Farbstoffe oder gar NLOphore zu erwägen.

Bei der Synthese von TCQ-Chromophoren wird eine Cyano-Gruppe in TCNQ durch aktivierte Aromaten (Aniline, Phenole, Pyrrole, Indole und Azulene) substituiert^[146].

**Abb. 20:**

Synthesebeispiel eines TCQ-Chromophors. Die HCN-Abspaltung gelingt nur photochemisch. Das farblose primäre Addukt A kann isoliert werden.

Allen so erhaltenen stark färbenden Verbindungen ist eine breite intensive Absorptionsbande im *Vis*-Bereich gemeinsam, deren exakte Lage von der Donorstärke abhängt und damit auf einen starken intramolekularen *charge-transfer* Übergang zurückgeführt werden muß. Die Autoren stellen fest, daß sterisch anspruchsvolle Substituenten in *o*-Position zum Akzeptor die Intensität des CT-Übergangs beeinflussen, nicht jedoch seine Energie. Alkylamine waren dabei die bislang wirksamsten Donoren, die λ_{max} -Werte liegen etwa bei 650 nm in benzolischer Lösung. Dagegen wird für Hydroxy- und Alkoxy-Donoren ein um etwa 170 nm blauverschobene Absorption angegeben. Dazwischen liegen Pyrrole und Indole bei etwa 580 nm, während Azulen eine erstaunlich langwellige Absorption zeigt (630 nm). Durch Solvatochromiemessungen wurden das Grundzustands- und das Übergangsdipolmoment ermittelt. Dabei wurde z.B. für das *N,N*-Dibutylanilino-Derivat **85** eine sehr hohe $\Delta\mu_{\text{g,e}}$ -Wert von 17.1 D gefunden. Nach dem 2-Niveau-Modell (hier anwendbar aufgrund des dominanten CT-Übergangs, vgl. Abschnitt 1.2.1) konnte vermutet werden, daß aufgrund der langwelligen, intensiven Absorption und der großen Dipolmomentdifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand schon einfache TCQ-*N,N*-Dialkylaniline sehr effiziente NLOphore sein würden.

Die primären Anlagerungsprodukte von aktivierten Aromaten und TCNQ können als Analoge der Leucocyane von Diphenylmethan-Farbstoffen angesehen werden, die sich durch Lichteinwirkung leicht zu stark farbigen Kationen umsetzen^[156]. Die Addukte spalten irreversibel HCN ab, wenn sie in polaren Solventien, adsorbiert auf polaren Oberflächen oder auch in kristalliner Form mit UV-Licht bestrahlt werden^[147]. Es werden dabei ungeladene Spezies erhalten. Die Quantenausbeute ϕ der Photoeliminierung steigt mit der Donorstärke und mit der Polarität des Solvens, in dem die Belichtung durchgeführt wird. Dies wurde für die Bestrahlung des Dimethylanilino-Derivats in den Lösemiteln Benzol (λ_{\max} 638; ϕ 0.06), Toluol (640; 0.09), Mesitylen (630; 0.13), Chloroform (668; 0.18), Ethanol (700; 0.31), Acetonitril (695; 0.36), DMSO (730; 0.52) untersucht und sollte für die Synthese verwandter Verbindungen beachtet werden. Die UV/Vis-Spektren zeigen, daß die Verbindung - je nach Acidität des Solvens - in verschiedenen Modifikationen vorliegt:

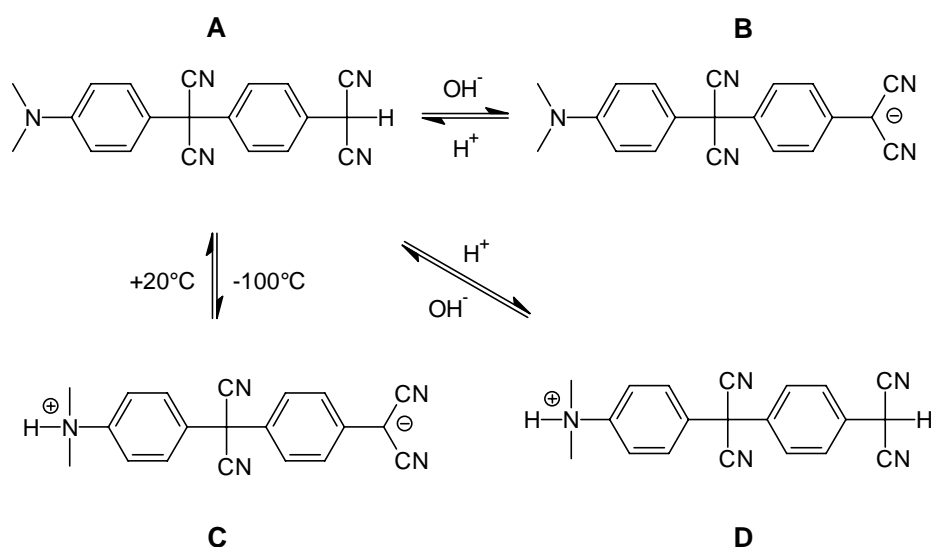


Abb. 21: *Das primäre Addukt A kann in je nach pH-Wert oder Temperatur des umgebenden Mediums in vier spektral unterscheidbaren Formen vorliegen^[147].*

Die Form **A** dominiert in unpolaren Lösemiteln, Form **B** liegt in basischer Umgebung vor und entspricht der korrespondierenden Base von **A**. Addition von Base bzw. Säure kann die Dissoziation von **A** befördern bzw. unterdrücken. Die Form **C** kann durch Abkühlung aus **A** erhalten werden und entspricht einem zwitterionischen Tautomer. In sehr saurem Milieu wird die Form **D** gefunden, die einer protonierten Form **A** entspricht. Durch Be-

strahlung der Formen **A** bis **C** kann jeweils das identische Produkt erhalten werden. Bestrahlt man **D**, findet ebenfalls HCN-Abspaltung statt, das Produkt liegt jedoch in gelber Form als Hydrochlorid mit protoniertem Donor vor.

Zur Untersuchung der Reaktivität verschiedener Donor-substituierter Benzole bezüglich der Addition an TCNQ wurden die Ionisationspotentiale (IP) der aktivierten Aromaten verglichen und festgestellt, daß nur Aniline mit $IP \leq 8$ eV eine Reaktion im Sinne einer elektrophilen aromatischen Substitution mit TCNQ eingehen^[148]. Schwächer aktivierte Spezies bilden lediglich einen *charge-transfer* Komplex mit dem Chinodimethan. Die Autoren schlagen für die Adduktbildung einen Mechanismus vor, der im ersten Schritt die Bildung eines Ion-Radikal-Salzes beinhaltet, was spektroskopisch durch das anfängliche Vorliegen des TCNQ-Radikalanions gezeigt werden konnte. Im zweiten Schritt wird eine nukleophile Substitution am Anilin-Radikalkation postuliert. Die Substitution erfolgt ausschließlich in 4-Position zum Donor, was sterische Gründe haben dürfte. Ist die *para*-Position blockiert, findet keinerlei *ortho*-Substitution statt.

Die Reaktion von TCNQ mit den unsubstituierten elektronenreichen Aromaten Azulen und Thiophen verläuft unterschiedlich. Während Azulen ein Additionsprodukt bildet, das nach Belichtung in den entsprechenden TCQ-Chromophor übergeht, gelingt mit Thiophen nur die CT-Komplexbildung^[149], was ebenfalls auf die unterschiedlichen IP-Werte^[137] zurückgeführt werden kann: Die Oxidation von Thiophen erfolgt im Vergleich mit Azulen (IP = 7.4 eV) erst bei höheren Energien (IP = 8.8 eV), so daß TCNQ nicht in der Lage ist, die Adduktbildung mit dem notwendigen Ein-Elektronenübergang einzuleiten.

Eine differenzierte Reaktivität gegenüber TCNQ zeigen auch Phenole^[151, 152]. Die Umsetzung verläuft sehr langsam, auch in polaren Solventien, kann aber durch Basenzusatz erheblich beschleunigt werden. Daher wird angenommen, daß nur das Phenolat-Ion genügend stark aktiviert ist. Dies wird gestützt durch den Befund, daß Anisole nicht durchreagieren, sondern auf der Stufe der CT-Komplexbildung verbleiben.

Mit Azolen werden bevorzugt die in 3-Position des Azolringes substituierten Chromophore erhalten. Die Aktivierung der Azole erfolgt ausgehend vom Ring-Stickstoff auf das β -Kohlenstoffatom und kann als nukleophiler Angriff einer Enamin-Teilstruktur auf das Dicyanomethyliden-C-Atom interpretiert werden. Wie in der Umsetzung mit anderen aktivierten Aromaten können die primären farblosen Addukte isoliert werden. Die HCN-Abspaltung muß photochemisch durchgeführt werden und führt unter Erhalt des aromatischen Heterocyclus zu ungeladenen Chromophoren.

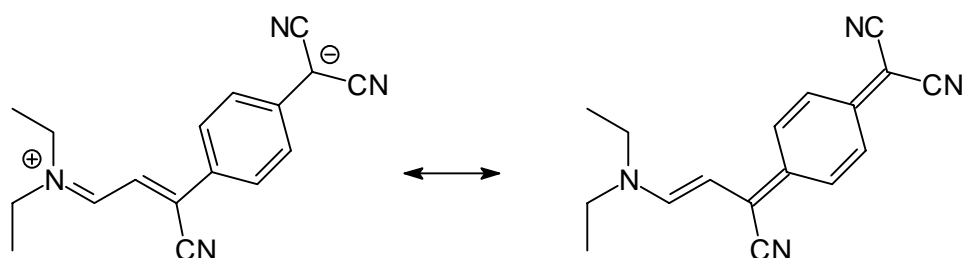


Abb. 22: TCQ-Chromophor nach Szablewski. Der elektronische Grundzustand wird vom zwitterionischen Mesomer dominiert

Bis Mitte der 90er Jahre war keine Umsetzung von TCNQ und tertiären aliphatischen Aminen beobachtet worden. Szablewski^[159, 157] konnte dann zeigen, daß tertiäre Amine mit jeweils 2 Äquivalenten TCNQ Additionsprodukte ergeben, wie sie für Enamine erwartet werden. Dabei fungiert TCNQ als Base bzw. Oxidationsmittel, indem es durch Protonenabstraktion z.B. von Triethylamin *in-situ* ein Enamin erzeugt, das dann eine Cyanogruppe in TCNQ substituiert. Im Gegensatz zur Reaktion mit Aromaten nimmt die Umsetzung von TCNQ mit nicht-aromatischen Enaminen nach der Bildung des primären Addukts einen anderen Verlauf: die Abspaltung von HCN erfolgt nicht photochemisch über den Chinon-Ring hinweg, sondern kann thermisch von vicinalen C-Atomen aus erfolgen. Zudem wird nach der Abspaltung eine zwitterionische Struktur erhalten (Abb. 22 links). Dies wird durch die leicht polarisierbare Polyen- π -Brücke ermöglicht, denn das Stickstoffatom (Donor) kann die positive Partiaalladung am α -C-Atom während der Adduktbildung gut kompensieren. Die aromatischen π -Brücken der Anilin-Derivate mit ihrer deutlich höheren Stabilisierung stellen dagegen ein Hindernis für die Ausbildung einer expliziten „Iminium“-Struktur dar und verhindern, daß ein so weitgehender intramolekularer *charge-transfer* erfolgt, wie er zur Bildung von zwitterionischen Grundzustands-Strukturen notwendig wäre (Abb. 23 rechts). Vielmehr sollte der Grundzustand von **85** demjenigen eines Diarylmethan-Farbstoffes sehr ähnlich sein, der in beiden Ringen einen ähnlichen aromatischen bzw. chinoiden Charakter besitzt.

Durch röntgenkristallographische Untersuchungen^[153, 155] wurde bestätigt, daß auch in Anilinderivaten des TCNQ aufgrund des *charge-transfer* ein begrenzter Bindungslängenausgleich stattfindet, der Akzeptor mithin (pseudo)aromatischen Charakter annimmt, während im Phenylen-Ring der π -Brücke eine leicht chinoide Struktur nachzuweisen ist.

Die gemessenen C-C-Bindungslängen im Akzeptor liegen zwischen denen des neutralen TCNQ-Moleküls und des TCNQ⁻-Anions^[158, 160].

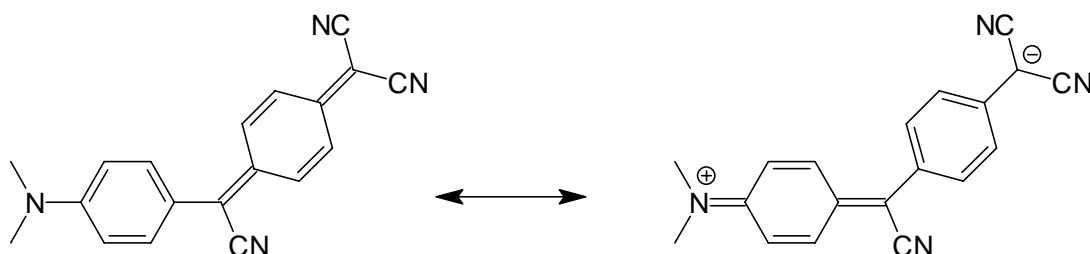


Abb. 23: Mesomere Grenzformeln zur Veranschaulichung des charge-transfer-Übergangs in einem TCQ-Chromophor. Die elektronische Anregung wird durch die Ausbildung einer pseudo-aromatischen Teilstruktur im Akzeptor energetisch begünstigt^[161].

Eine ebenfalls sehr ausgeprägte Ladungstrennung im elektronischen Grundzustand weisen die TCQ-Chromophore auf, die von Ashwell *et al.*^[162, 163] synthetisiert wurden (Abb. 24). Die zwitterionischen Verbindungen wurden durch Umsetzung von TCNQ mit *N*-Alkyllepidiniumsalzen erhalten. Die Produkte der Strukturen **90** und **91** werden sowohl im Donor- als auch im Akzeptorteil des Chromophors durch die Ausbildung aromatischer Ringe als inneres Salz stabilisiert. Die Systeme zeigten nach Einführung langer Alkylketten auf der Donorseite amphiphile Eigenschaften und eignen sich zum Aufbau von Langmuir-Blodgett-Schichten.

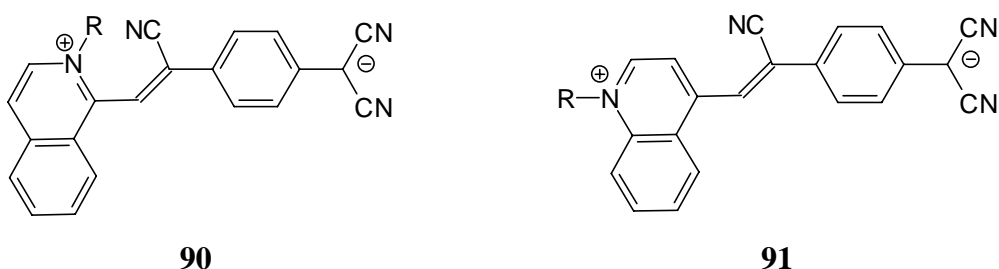
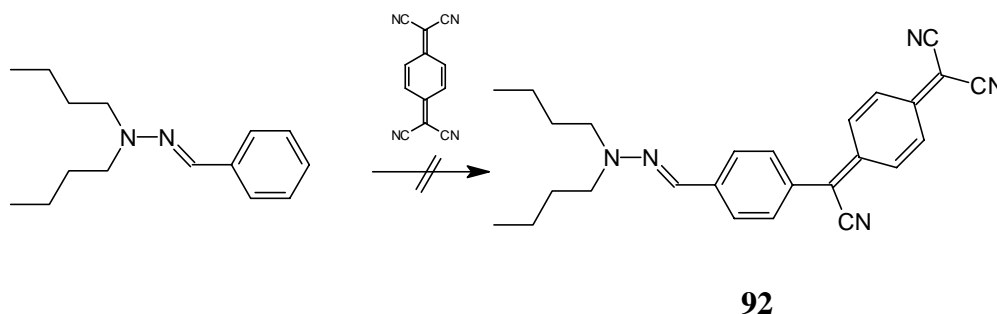


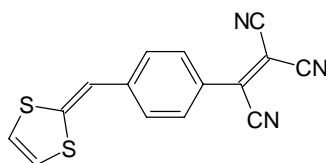
Abb. 24: Beispiele für TCQ-Chromophore mit doppelter aromatischer Stabilisierung des zwitterionischen Grundzustands nach Ashwell^[162]

Da die Hydrazonomethyl-Gruppe als vergleichsweise effizienter Donor erkannt wurde^[82], sollte auch Benzaldehyd-*N,N*-dibutylhydrazon mit TCNQ nach dem für Aniline anwendbaren Verfahren zum Chromophor **92** umgesetzt werden. Die Darstellung mißlang jedoch ebenso, wie der ähnliche Versuch einer Umsetzung des Hydrazons mit TCNE. Offenbar ist die hohe Donor-Effizienz der Hydrazono-Gruppe in NLOphoren nicht gleichbedeutend mit einer Aktivierung von Aromaten für elektrophile Substitutionsreaktionen.



In Ergänzung zu dieser Arbeit hat *Rase*^[164] untersucht, ob Benzole mit TCNQ umgesetzt werden können, die durch stark basische Substituenten aktiviert werden. Es wurde gefunden, daß Guanidyl-, Imidazolidinimino- und Tetrazolimino-Donoren die Einführung des TCQ-Akzeptors ermöglichen, während die Aktivierung durch die Dithiolanimino-Gruppe zu gering ist.

Bereits 1987 berichteten *Singer et al.*^[141] über die ausreichende Aktivierung von Benzol durch einen 1,3-Dithiol-Substituenten und konnten durch Reaktion mit TCNE den TCV-Akzeptor in **93** einführen.



93

Davon ausgehend aktivierte *Rössler*^[123] den Benzolkern mit Hilfe eines weiterentwickelten 1,3-Dithiol-Donors und erhielt durch Umsetzung von 4,5-Dibutylsulfanyl-2-(phenylmethyl)-1,3-dithiol mit TCNQ den Chromophor **94**. Dieser zeigt einen sehr niedrig liegenden CT-Übergang, weil sowohl Donor als auch Akzeptor eine aromatischen Stabili-

sierung beim Übergang in den ersten angeregten Zustand ermöglichen. Eine Übersicht gibt Abb. 25.

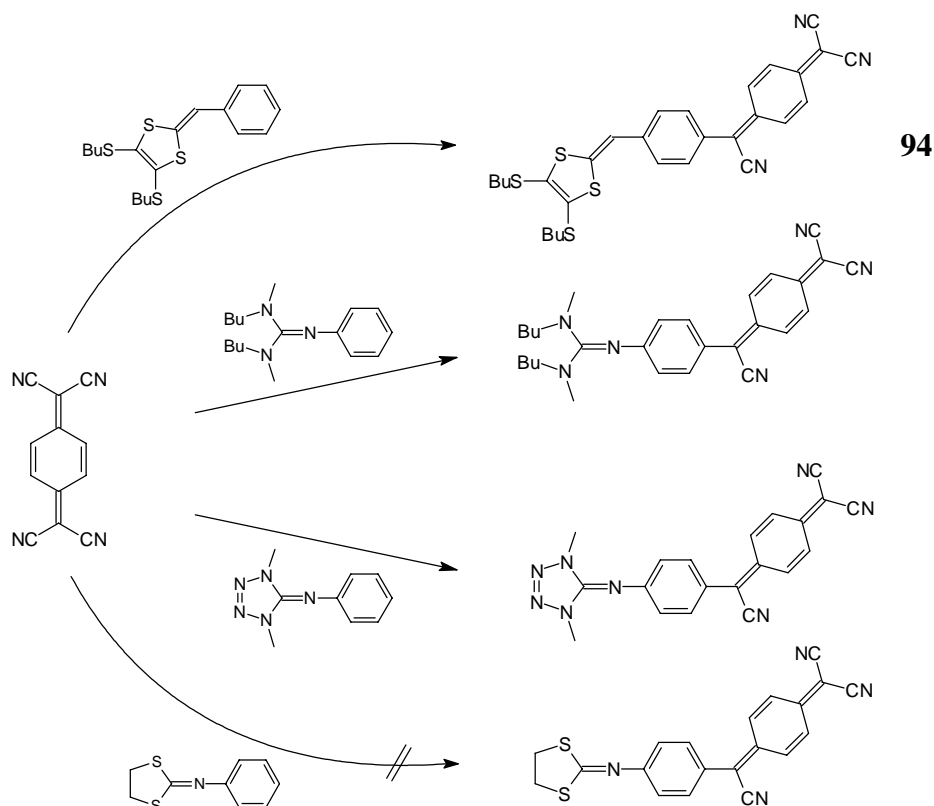


Abb. 25: Neuere Untersuchungen von Rase^[164] und Rössler^[123] zur Entwicklung von benzenoiden TCQ-Chromophoren mit unkonventionellen Donorgruppen

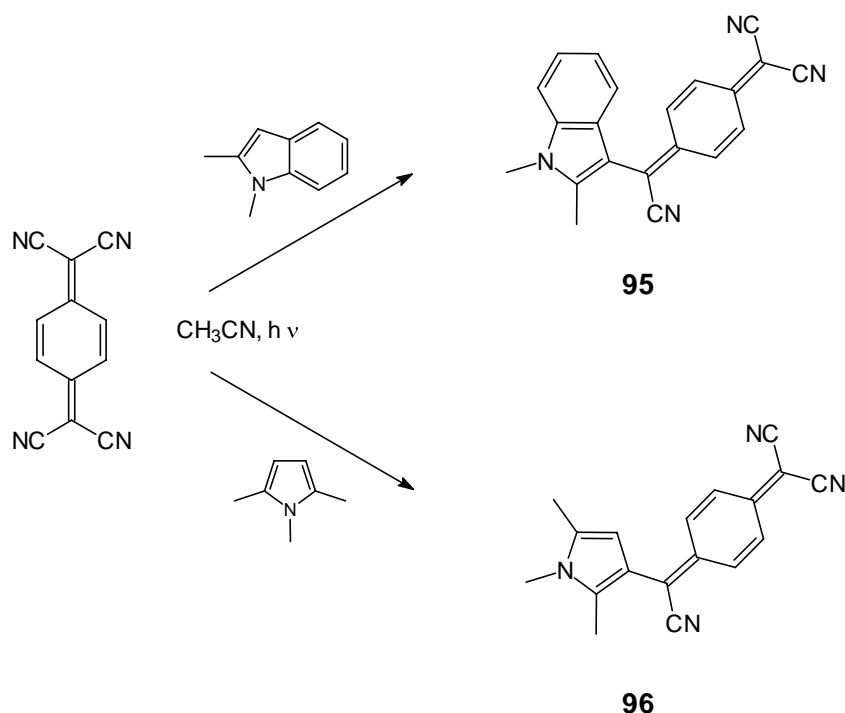
Die Einführung des TCQ-Akzeptors in Thiazolo[5,4-*d*]thiazol und Thieno[2,3-*d*]thiazol wurde ebenfalls von Rössler erfolgreich durchgeführt.

2.3.2 Reaktionen von Azolen mit TCNQ

Die TCQ-Chromophore einiger Indole und Pyrrole wurden zuerst von *Bespalov et al.*^[150, 152, 165] dargestellt. Die Substitutionreaktion des *N*-Heterocyclus findet bei Pyrrol bevorzugt am C-2-Atom statt. Um die Verknüpfung mit dem TCQ-Akzeptor über das C-3-Atom zu erzwingen, kann die reaktivere 2-Position mit einer Methylgruppe blockiert werden. Auf diese Weise wird ein Chromophor erhalten, der den von *Szablewski*^[159] aus Enaminen und TCNQ erhaltenen Zwitterionen in der Konjugationslänge exakt entspricht.

Im Unterschied zu jenen sind bei der Verwendung von Pyrrol die π -Brücke und der Donor Teil eines aromatischen Systems, so daß die Farbgebungsreaktion (HCN-Eliminierung) photochemisch erfolgen muß. Im Unterschied zu den von *Bespalov* durchgeführten Synthesen wurde hier *N*-alkyliertes Pyrrol bzw. Indol verwendet, um NLO-phore zu erhalten, deren Donoreigenschaften weitgehend denjenigen entsprechen, die bei einer Spacer-Funktionalisierung am Donor zu erwarten sind.

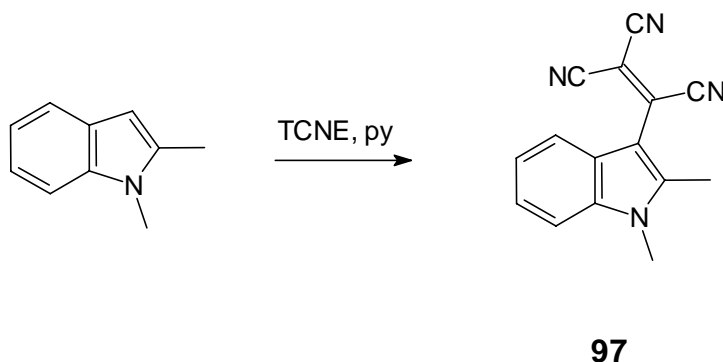
Daher wurde TCNQ zunächst mit 1,2,5-Trimethylpyrrol in Acetonitril zum primären Addukt umgesetzt und dieses dann ohne Isolierung im gleichen Lösungsmittel nach Verdünnung bestrahlt (TQ150, Heraeus). Das Produkt konnte lediglich nach mehrmaligem Umkristallisieren rein und in einer geringen Ausbeute (11 %) erhalten werden. Bei der Synthese des entsprechenden Chromophors mit unsubstituiertem Ring-N-Atom erhielten *Bespalov et al.*^[165] ebenfalls eine mäßige Ausbeute, die mit 19 % nur geringfügig höher lag. Auf eine weitere Optimierung der Reaktion wurde daher verzichtet. Das Produkt **96** bildet sehr feine dunkle Kristallnadeln und schmilzt bei 236 °C unter Zersetzung.



Bei der Umsetzung von TCNQ mit Indol wird bevorzugt die 3-Position des Heterocyclus substituiert. Zur Vermeidung von Isomerenbildung wird jedoch das 1,2-Methylindol eingesetzt, so daß ausschließlich über das C-3-Atom eine Substitution erfolgen kann. Die Darstellung von **92** wurde analog zur Synthese von **96** durchgeführt, die Ausbeute liegt

jedoch mit 55 % deutlich höher. Zudem schmelzen die hellgrünen, metallisch schimmernden Kristalle ebenfalls bei 236 °C, allerdings ohne Zersetzung.

Um einen direkten Vergleich mit dem TCV-Akzeptor zu ermöglichen, wurde 1,2-Dimethylindol mit TCNE in Pyridin behandelt. Die Farbstoffbildung wurde schon nach Sekunden durch das Entstehen einer roten Lösung angezeigt. Nach 20stündiger Reaktion bei Raumtemperatur konnte das Produkt **97** in 85%iger Ausbeute isoliert werden. Der Schmelzpunkt der hellroten Prismen liegt bei 192 °C, wobei wiederum keine Zersetzung beobachtet wurde.

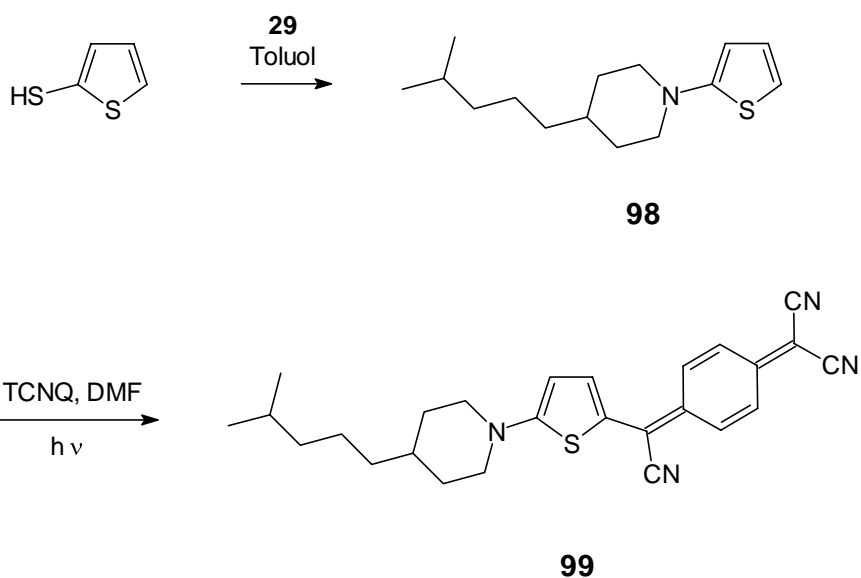


2.3.3 Synthese Thiophen-verbrückter TCQ-Chromophore

Thiophen-haltige π -Brücken haben sich im Design effizienter NLOphore als sehr leistungsfähig erwiesen. Die verminderte aromatische Stabilisierung im Vergleich zu Benzol begünstigt in der Regel den *charge-transfer* vom Donor zum Akzeptor. Die Synthese *push/pull*-substituierter Chromophore wird durch die Reaktivität der 2- und 5-Position im Thiophenring erleichtert, die beide in elektrophilen Substitutionsreaktionen leicht zugänglich sind. Mithin ist es in der Regel möglich, eine breite Anzahl von Donor- und Akzeptorgruppen mit dem Thiophenring zu kombinieren.

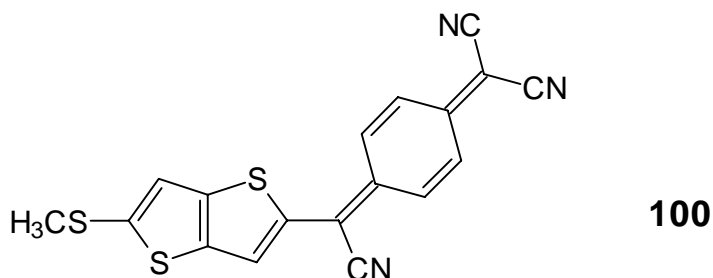
2.3.3.1 Darstellung von 2-[4-(Cyano{5-[4-(4-methylpentyl)piperidino]-2-thienyl}-methylen)-2,5-cyclohexadienyliden]malononitril (**99**)

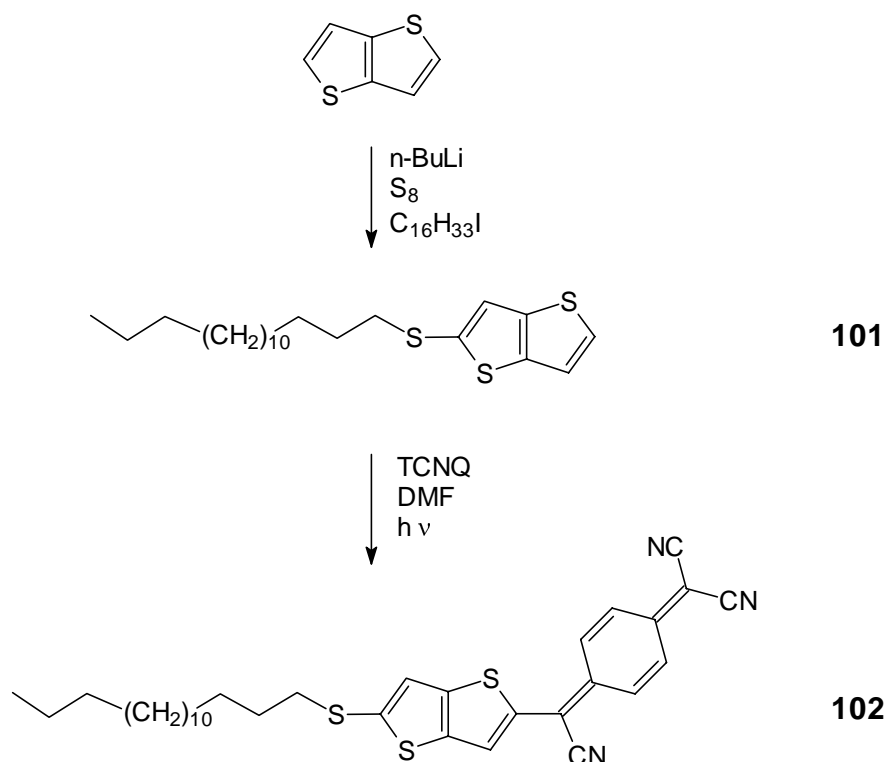
Die Umsetzung von **98** mit TCNQ zum Chromophor **99** wurde in DMF durchgeführt. Da das Produkt während der Belichtung nicht ausfiel, mußte zur Isolierung das Lösemittel entfernt werden. Die dadurch bedingte thermische Belastung (bis 70 °C) hat vermutlich zur mäßigen Ausbeute von 45 % beigetragen. Das Produkt bildet tannengrüne Kristallnadeln und schmilzt unzersetzt bei 250 °C.



2.3.4 Darstellung von 2-(4-{Cyano[5-hexadecylsulfanyl]thieno[3,2-*b*]-thiophen-2-yl]methylen}-2,5-cyclohexadienylden)malononitril (**102**)

Die Löslichkeit von Chromophoren, die π -Brücken aus kondensierten Aromaten enthalten, ist in der Regel gering. Auch für Thieno[3,2-*b*]thiophen-Derivate mit TCQ-Akzeptor konnte dies erwartet und in einem Vorversuch durch die Synthese des Chromophors **100** bestätigt werden: die Löslichkeit betrug weniger als 1 mg/ml in Chloroform.





Daher wurde der Thiomethyl-Donor durch einen Thiohexadecyl-Rest ersetzt. Die Darstellung der Vorstufe **101** erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von *Blenkle*^[53] zur Synthese der entsprechenden Verbindung mit Thiooctadecyl-Donor.

Nach Belichtung in DMF wird das Produkt **102** in 14 %iger Ausbeute als schwarzblauer, wachsartiger Feststoff erhalten.

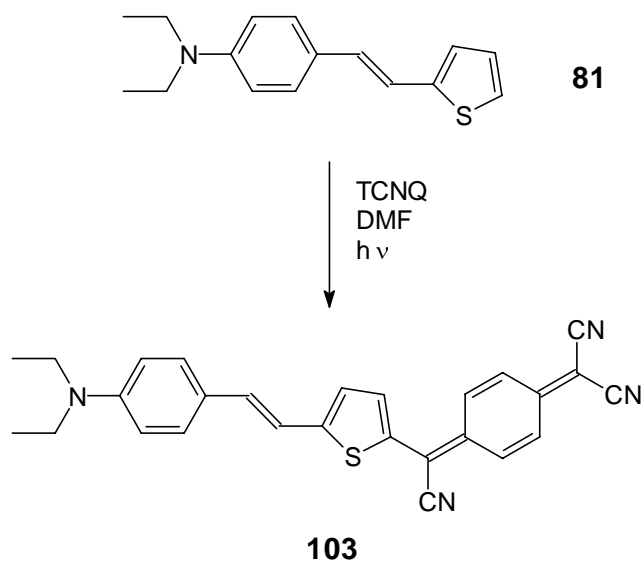
2.3.5 Versuche zur Darstellung von TCQ-Thieno[3,2-*b*]thiophen-Chromophoren mit Amino-Donor

Die Synthese eines Thieno[3,2-*b*]thiophen-Chromophors mit TCQ-Akzeptor und Amino-Donor gelang nicht, obwohl die Darstellungen der entsprechenden Verbindungen mit TCV- und Pyrazolon-Akzeptoren problemlos möglich waren (Kap. 2.1.3 bzw. 2.2.2.1). Während der Synthesversuche wurden diverse Lösungsmittel eingesetzt und die Belichtungsbedingungen variiert. In Acetonitril konnte schon während der thermischen Reaktionsphase eine Braunfärbung der Mischung beobachtet werden, die Zersetzung anzeigte. In DMF und in Pyridin wurde während der thermischen Reaktion zur Adduktbildung die

typische hellgrüne Lösung erhalten. Das UV/Vis-Spektrum zeigte eine starke Absorption bei 820 nm, wie sie für den *charge-transfer*-Komplex typisch ist^[148]. Nach der Belichtung während verschieden langer Zeitintervalle konnte jedoch nur unlösliches und unschmelzbares Zersetzungsprodukt erhalten werden. Wurde die thermische Anlagerungsreaktion in Pyridin und die anschließende Belichtung in Ethanol ausgeführt, erhielt man neben einem unlöslichen Zersetzungsprodukt Spuren einer blaugrünen Substanz, die jedoch nur dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden konnten. Auf weitere Syntheseveruche wurde daraufhin verzichtet.

2.3.6 Synthese von 2-{4-[Cyano(5-{(*E*)-2-[4-(diethylamino)phenyl]-1-ethenyl]-2-thienyl)methylen]-2,5-cyclohexadienyliden}malonitril (103)

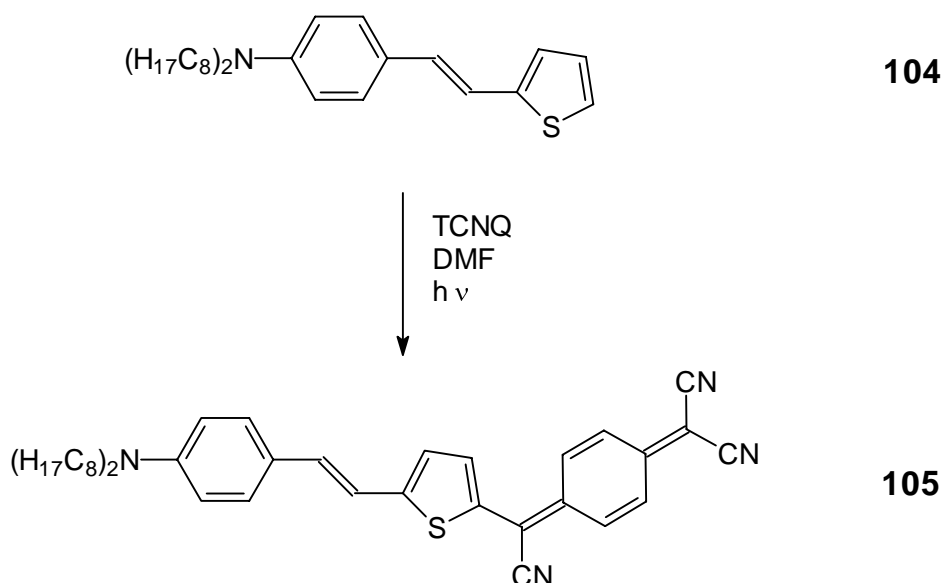
Die Synthese von **103** gelang in der üblichen Weise durch Addition von **81** an TCNQ und anschließende Belichtung, jeweils in DMF. Während der thermischen Anlagerungsreaktion färbte sich die Reaktionsmischung innerhalb von 4 h tannengrün. Während der Belichtung trübte sich die Lösung innerhalb von Minuten und wurde schilfgrün. Das Produkt konnte jedoch nicht abfiltriert werden, sondern ließ sich nur chromatographisch reinigen. Dabei mußte die Auftrennung innerhalb einiger Minuten abgeschlossen sein, da sich **103** bei Kontakt mit Kieselgel zersetzt. Die Ausbeute konnte durch mehrfache Variation der Aufarbeitungsbedingungen auf 40 % gesteigert werden.



2.3.6.1 Darstellung von 2-{4-[Cyano(5-{(E)-2-[4-(dioctylamino)phenyl]-1-ethenyl]-2-thienyl)methylen]-2,5-cyclohexadienyliden}malononitril (105)

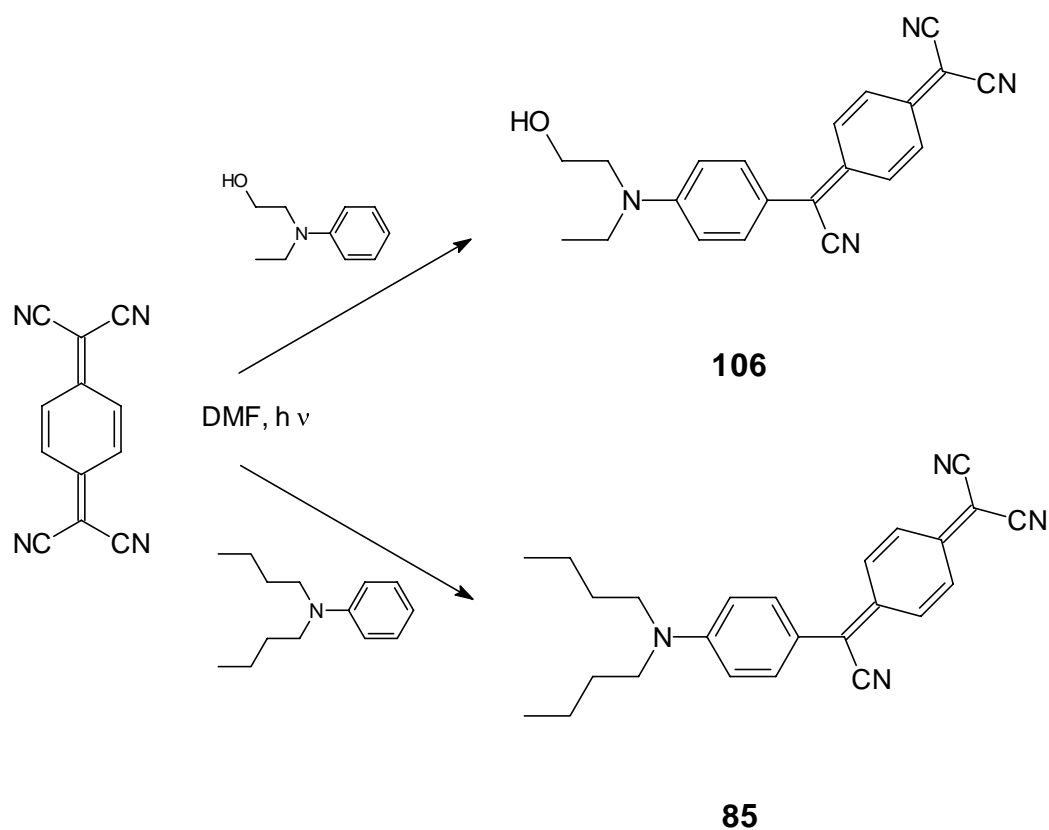
Die Löslichkeit des Chromophors **103** war zwar für die übliche Analytik zur Charakterisierung ausreichend hoch, sie ließ jedoch eine Dotierung von Polymeren (PMMA oder Polycarbonat) mit dem notwendigen Farbstoffgehalt von etwa 2 Mol-% nicht zu. Daher mußte durch die Einführung von n-Octylketten in den Donor ein löslicheres Derivat hergestellt werden. Die Synthese konnte nach *Jen et al.*^[120] in modifizierter Form durchgeführt werden, indem 4-(Dioctylamino)benzaldehyd mit Diethyl-(2-thienylmethyl)-phosphonat in einer *Wittig-Horner*-Reaktion umgesetzt wurde. Das Produkt **104** ließ sich mit einer Ausbeute von 80 % als Öl isolieren und ist in der Synthese damit etwas effizienter als **81** (76 %).

Die Umsetzung von **104** mit TCNQ erfolgte im thermischen Schritt in der üblichen Weise in DMF. Für den photochemischen Schritt mußte die Bestrahlungsdauer optimiert werden, um das Produkt in nennenswerter Ausbeute zu erhalten. Die maximale Ausbeute von 29 % konnte bei einer 15 (\pm 3) minütigen Belichtung erreicht werden (TQ150, Betriebszeit etwa 100 h). Das Produkt zeigte eine zu hohe Löslichkeit in DMF, um durch Niederschlagsbildung isolierbar zu sein. Es mußte durch Eindampfen und Umkristallisieren gereinigt werden, da chromatographische Aufreinigung zur Zersetzung führte. Die relativ gute Löslichkeit verhindert auch, daß das Produkt weiterer Bestrahlung entzogen wird, so daß Isomerisierungs- und Zersetzungsreaktionen zu der mäßigen Ausbeute geführt haben können.



2.3.6.2 Darstellung von 2-[4-[Cyano{4-[ethyl(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}-methylen)-2,5-cyclohexadienyliden]malononitril (106)

Im Gegensatz zur Synthese von Hydroxy-funktionalisierten Chromophoren mit TCV-Akzeptor ist bei der Darstellung von **106** keine Schutzgruppe für die Einführung des Akzeptors notwendig, weil die Hydroxygruppe des Donors die Adduktbildung nicht stört. Daher ließ sich der anbindungsfähige Chromophor in einer Eintopfreaktion in 85 %iger Ausbeute gewinnen. Das Produkt wurde während der Belichtung mehrmals abfiltriert und anschließend durch Umkristallisation endgereinigt.



2.4 Synthese von NLO-Copolymeren mit OH-derivatisierten Chromophoren

Um eine kovalente Fixierung von NLOphoren in polymeren Matrices zu erreichen, sind prinzipiell mehrere Verfahren möglich. Können polymerisierbare Derivate der Chromophore hergestellt werden, lassen sich diese als Co-Monomere in den Polymerisationsprozess selbst einbeziehen. Die chemische und/oder thermische Stabilität von Hochleistungs-NLOphoren gestattet jedoch oft keine Copolymerisation, da NLOphore z.B. in radikalischen Polymerisationen als Inhibitoren wirken können und dabei zerstört werden^[166, 121]. Alternativ können Chromophore in polymeranalogen Reaktionen nach Abschluß des eigentlichen Polymerisation angebunden werden. Daher sollte untersucht werden, ob sich einige der hier dargestellten NLOphore nach diesem Verfahren umsetzen lassen. Es wurden dazu von *Zentel et al.*^[167] entwickelte reaktive Co-Polymere verwendet, die über Isocyanat-Seitengruppen verfügen, an die sich Hydroxyalkyl-funktionalisierte NLOphore anbinden lassen. Dabei kann eine kovalente Fixierung unter Ausbildung von Carbamat-Gruppen erfolgen. Die Diskussion der so erhaltenen NLO-aktiven Polymere erfolgt im Ergebnis-Teil dieser Arbeit (Kap. 3.3).

3 Ergebnisse

Die Meßergebnisse der nichtlinear optischen Aktivität der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen werden nachfolgend dargestellt. Die Meßwerte wurden durch verschiedene experimentelle Methoden ermittelt. Es sind dies die EFISH-Technik zur Bestimmung von $\mu\beta$ - bzw. β -Werten, die ellipsometrische Reflexionsmethode zur Bestimmung der elektrooptischen Koeffizienten r_{33} , sowie die Maker-Fringe-Technik, mit der die SHG-Koeffizienten (d_{33}) ermittelt wurden. Da die Ergebnisse verschiedener Meßtechniken nicht zuverlässig miteinander verglichen werden können, wurde eine vergleichende Diskussion von Meßwerten möglichst auf solche beschränkt, die nach derselben Methode bestimmt worden waren. Ein mittelbarer Vergleich von Meßergebnissen aus verschiedenen Methoden erschien nur dann sinnvoll, wenn einzelne Chromophore mit unterschiedlichen Verfahren vermessen wurden, und die Diskussion der Ergebnisse sich auf diese „Standard“-Chromophore beziehen konnte.

Innerhalb eines durch die Meßmethode definierten Kapitels werden die Ergebnisse nach Substanzklassen geordnet tabellarisch dargestellt und diskutiert. Die Diskussion erfolgt, wenn dies zulässig erscheint, unter Einbeziehung von Meßergebnissen aus der Literatur und von weiteren in der Arbeitsgruppe hergestellten, strukturell ähnlichen Chromophoren.

Abschließend werden die Ergebnisse von Versuchen zur kovalenten Anbindung von derivatisierten NLOphoren in Polymeren angegeben, sowie die Ergebnisse der NLO- und Stabilitätsmessungen diskutiert, die an einigen dieser Systeme durchgeführt wurden.

3.1 EFISH-Messungen

Der größte Teil der in dieser Arbeit synthetisierten NLOphore wurde mittels der EFISH-Technik in bezug auf die nichtlinear-optische Aktivität untersucht. Die Messungen wurden im *Centre National d'Etudes des Telecommunications* (CNET, France Telecom) unter der Leitung von Dr. J. Zyss und Dr. I. Ledoux durchgeführt. Die verwendeten Meßwellenlängen des Nd:YAG - Lasers lagen bei 1340 nm und 1907 nm. Die 1907 nm-Emission wurde unter Verwendung einer Hochdruck-Ramanzelle mittels Anregung durch einen Nd:YAG - Laser bei 1064 nm erzeugt. Der relative Fehler der Meßwerte beträgt $\pm 10 \%$ für β -Werte und $\pm 5 \%$ für die Bestimmung der Dipolmomente.

3.1.1 Thieno-Acen-verbrückte Chromophore

Um zu einer möglichst umfassenden Beurteilung kondensierter Thiophene als π -Brücken in NLOphoren zu kommen, wurden Derivate mit wechselnden Donorgruppen dargestellt. Als Akzeptor wurde Tricyanovinyl gewählt, weil dieser zu den effizientesten Akzeptoren für NLOphore gehört, leicht in Thiophen-Brücken eingeführt werden kann und, im Gegensatz zu Tricyanochinodimethan, meist noch eine ausreichende Löslichkeit der resultierenden NLOphore zulässt. Aus Gründen der Löslichkeit wurde auch die Anzahl kondensierter Thiophen-Einheiten auf maximal vier begrenzt, weil darüber hinaus verlängerte Chromophore extreme Löslichkeitsprobleme mit sich bringen würden.

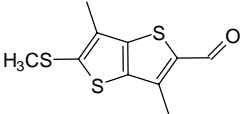
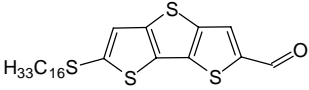
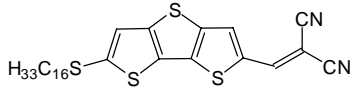
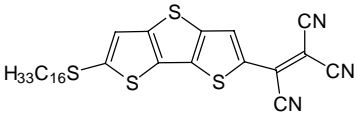
Die in Tab. 2 aufgelisteten NLOphore mit Thioalkyl-Donor sind in der nichtlinear optischen Aktivität dem Dispersionsrot 1 (**DR1**) vergleichbar. Der gegenüber der Nitrogruppe sehr viel effizientere TCV-Akzeptor wird offensichtlich von der schwachen Thioalkyl-Donorgruppe „neutralisiert“. Die Effizienz des relativ kurzen Chromophors **16** entspricht in etwa derjenigen von **DR1**. Durch Verlängerung der π -Brücke um eine Thiophen-Einheit kann der $\mu\beta$ -Wert um 32 % gesteigert werden. Danach erfolgt ein relativ deutlicher Abfall, wenn Tetrathieno-Acen als π -Brücke verwendet wird: der Chromophor **26** verfügt über eine geringere Hyperpolarisierbarkeit als **16**, obwohl letztere Verbindung um zwei Thiophen-Einheiten kürzer ist. Dieser Befund kann aus den experimentellen Daten nicht gedeutet werden. Möglicherweise steht eine zu hohe aromatische Stabilisierung der vier Thiophen-Einheiten einem effizienten *charge-transfer* entgegen. Die anellierte Thiophene jenseits des Thieno[3,2-*b*]thiophens sind in Verbindung mit dem TCV-Akzeptor trotz löslichkeitsvermittelnder C₁₆-Ketten nur sehr schlecht löslich. Die Verwendung des Alkylthio-Donors in NLOphoren ermöglicht nicht die Synthese ausreichend langwellig absorbierender Farbstoffe, wie sie für EO-Anwendungen notwendig sind; die mit 558 nm längstwellige Absorption zeigt erwartungsgemäß das System mit der längsten π -Brücke, **26**.

Tab. 2: Ergebnisse der EFISH-Messungen der Thieno-Acen-NLOphore mit Thioalkyl-Donor, Grundzustandsdipolmomente μ_g und Absorptionsmaxima λ_{\max} (langwellige Absorptionsgrenzen $\lambda_{\text{cut-off}}$). Alle Werte in CHCl_3 . **DR1** (Dispersionsrot 1) als Vergleichschromophor: Werte (außer λ_{\max}) in DMSO ^[168]
^{a)} [10^{-48} esu], bei 1.32 μm , ^{b)} [10-48 esu], ^{c)} [10-30 esu]

Nr.	Struktur	λ_{\max} ($\lambda_{\text{cut-off}}$) [nm]	μ_g [D]	$\mu\beta$ ^{a)}	$\mu\beta(0)$ ^{b)}	$\beta(0)$ ^{c)}
19		486 (560)	8.0	288	114	14
16		516 (620)	9.5	1197	394	43
21		526 (680)	9.0	1584	484	57
26		558 (720)	10	1362	318	30
DR 1		480	8.7	1090	409	47

In Tab. 3 sind Dithienothiophen-Chromophore mit Alkylthio-Donor und verschiedenen Akzeptorgruppen zusammengefaßt. Zusätzlich wurde der von *Blenkle*^[53] hergestellte 3,6-Dimethyl-5-methylthiopheno[3,2-*b*]thiophen-2-carbaldehyd (**107**) aufgeführt, der einer EFISH-Messung unterzogen wurde. Die nach dieser Methode ermittelte statische 1. HP von $17.6 \cdot 10^{-30}$ esu stimmt gut mit dem von *Blenkle* angegebenen HRS-Wert überein ($15 \cdot 10^{-30}$ esu). Der Vergleich zwischen diesem und dem verlängerten Aldehyd **22** zeigt, daß Alkylthio-Donor und Formyl-Akzeptor in Kombination mit der Trithieno-Acen-Brücke einen sehr ineffizienten NLOphor ergeben; der Thieno[3,2-*b*]thiophenalde-

Tab. 3: Ergebnisse der EFISH-Messungen der Trithieno-Acen-NLOphore mit Formyl-, Di- und Tricyanovinyl-Akzeptoren, μ_g und λ_{\max} ($\lambda_{\text{cut-off}}$). Alle Werte in CHCl_3 . **107**^[53] zum Vergleich. ^{a)} [10^{-48} esu], bei $1.32 \mu\text{m}$, ^{b)} [10^{-48} esu], ^{c)} [10^{-30} esu]

Nr.	Struktur	λ_{\max} ($\lambda_{\text{cut-off}}$) [nm]	μ_g [D]	$\mu\beta^a)$	$\mu\beta(0)^b)$	$\beta(0)^c)$
107		350 (415)	4.6	120	81	17.6
22		374 (450)	5.0	55	35	7
23		454 (560)	10.0	318	148	15
21		526 (680)	9	1584	484	57

hyd besitzt einen 2.5 fachen $\beta(0)$ -Wert. Durch Steigerung der Akzeptorstärke (Dicyanovinyl) wird zwar eine Vervierfachung des $\mu\beta(0)$ -Wertes erreicht, wovon die Hälfte auf die Verdopplung des Dipolmomentes zurückzuführen ist, der $\beta(0)$ -Wert liegt jedoch nicht höher als derjenige für **107**. Erst die Verwendung der Tricyanovinyl-Gruppe steigert die NLO-Aktivität deutlich. Das Absorptionsspektrum zeigt eine um 72 nm bathochrom verschobene CT-Bande und der $\mu\beta(0)$ -Wert verdreifacht sich. Da das Dipolmoment praktisch unverändert bleibt, kann hier die drastische Steigerung der 1. HP allein auf den Tricyanovinyl-Akzeptor bzw. auf die dritte Cyanogruppe zurückgeführt werden. Diese bewirkt einerseits einen ausgeprägte Bathochromie, hat aber *unabhängig davon* auch eine deutliche Erhöhung der Hyperpolarisierbarkeit zur Folge. Dies kommt in dem gegenüber dem Dicyanovinyl-Chromophor um den Faktor 4 gesteigerten Resonanz-bereinigten $\beta(0)$ -Wert zum Ausdruck. Bei der Interpretation dieses „ α -Cyano“-Effektes ist zu beachten, daß die Cyano-Gruppe zwar einen Elektronenzug ausübt, gleichwohl aber nicht in direkter Konjugati-

on zum Donor steht, sondern mit dem π -System lediglich kreuz-konjugiert^[169] ist. Daher kann der große Einfluß der dritten Cyano-Gruppe des Tricyanovinyl-Akzeptors eher auf einen induktiven Effekt zurückgeführt werden, der unmittelbar auf das benachbarte und im Konjugationspfad des Chromophors liegende C-Atom wirkt, und an diesem eine verringerte Elektronendichte erzeugt. Dies bedeutet im Sinne des Polymethin-Konzeptes^[123, 170] eine Erhöhung des Cyanin-Charakters durch alternierende Elektronendichte entlang des Konjugationsweges im Chromophor, der damit nicht nur eine bathochrom verschobene Absorptionscharakteristik erhält, sondern auch leichter polarisierbar sein sollte. Eine gesteigerte Polarisierbarkeit führt nach *Marder et al.*^[171] bei Chromophoren mit schwachem Donor und Akzeptor, die dem Bereich A in Abb. 5 (Kap. 1.2.1) zuzuordnen sind, gleichzeitig zu einer höheren 1. Hyperpolarisierbarkeit.

Da die lineare Cyanogruppe ohne großen Raumbedarf in Dicyanovinyl-Akzeptoren einzuführen ist, sollte die Geometrie der Chromophore nicht stark beeinflusst werden. Daher kann das veränderte Absorptions- und Polarisationsverhalten nicht nur auf Verdrillungseffekte zurückzuführen sein, wie dies für viele sehr langwellig absorbierende Chromophore mit sterisch anspruchsvollen Akzeptorgruppen angenommen werden muß^[172]. Die Wirkung des α -Cyano-Effektes am Beispiel des Tricyanovinyl-Akzeptors kann als exemplarisch angesehen werden. Andere Akzeptoren, z.B. solche auf der Basis von Heterocyclen wie Pyrazolon, profitieren im Hinblick auf Absorption und Hyperpolarisierbarkeit ebenfalls von der Gegenwart der „dritten“ Cyanogruppe. Für das Design effizienter NLOphore ist das in Abb. 26 schematisierte Strukturelement daher eine gute Wahl, wie auch an den Beispielen in Tab. 3 deutlich wird.

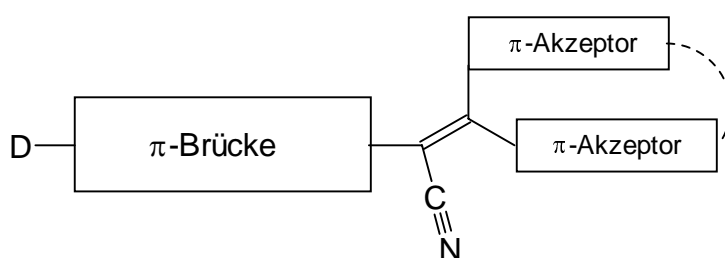
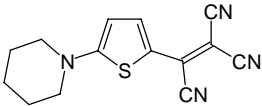
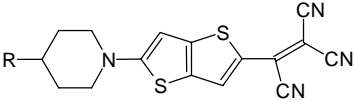
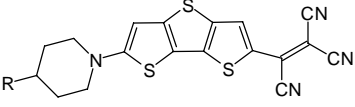
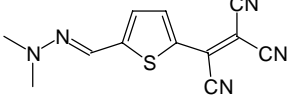
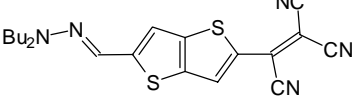
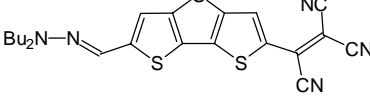
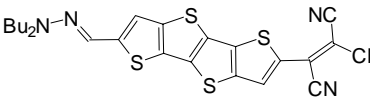
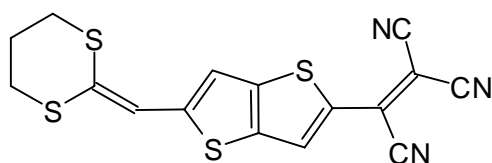


Abb. 26: Anordnung der α -Cyano-Gruppe als Bindeglied zwischen π -Brücke und dazu konjugierten elektronenziehenden Gruppen in D/A-Chromophoren

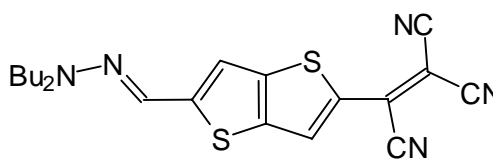
Tab. 4: Ergebnisse der EFISH-Messungen der NLOphore mit kondensierten Thiophen-Brücken und Amino- oder Hydrazonomethyl-Donor. μ_g und λ_{\max} (langwellige Absorptionsgrenzen $\lambda_{\text{cut-off}}$). Alle Werte in CHCl_3 . $R = 4\text{-Methylpentyl}$.
^{a)} [10^{-48} esu], bei $1.9\ \mu\text{m}$, ^{b)} [10^{-48} esu], ^{c)} [10^{-30} esu]

Nr.	Struktur	λ_{\max} ($\lambda_{\text{cut-off}}$) [nm]	μ_g [D]	$\mu\beta^a$	$\mu\beta(0)^b$	$\beta(0)^c$
27		528 (605)	—	—	—	—
35		604 (705)	11	1040	561	51
39		672 (800)	—	1584	—	—
46		576 (690)	—	1035	600	—
48		630 (770)	—	2643	1310	—
50		672 (830)	—	1707	750	—
53		684 (840)	—	4535	1900	—

Die Verwendung stärkerer Donor-Gruppen führte zu den in Tab. 4 zusammengefaßten NLOphoren. Die Effizienz konnte durch die Verwendung von Amino- und vor allem Hydrazonomethyl-Substituenten deutlich gesteigert werden. Dies dürfte u.a. auf die deutlich bathochrome Verschiebung der CT-Bande zurückzuführen sein. Für den Thienothiophen-Chromophor wird ein $\Delta\lambda$ -Wert von 88 nm gefunden, relativ zum entsprechenden System mit Thioalkyl-Donor. Durch Ausdehnung der π -Brücke um eine Thiophen-Einheit wird eine weitere deutliche Verschiebung um 68 nm erreicht.

**108**

λ_{\max} :	570 nm (1,4-Dioxan)
$\mu\beta_{1,9}$:	$2200 \cdot 10^{-48}$ esu
$\mu\beta(0)$:	$1287 \cdot 10^{-48}$ esu

**48**

λ_{\max} :	588 nm (1,4-Dioxan)
$\mu\beta_{1,9}$:	$2643 \cdot 10^{-48}$ esu
$\mu\beta(0)$:	$1310 \cdot 10^{-48}$ esu

Abb. 27: Vergleich der Absorptionen sowie der gemessenen und der daraus nach dem 2-Niveau-Modell berechneten $\mu\beta$ -Werte ähnlicher Thieno[3,2-*b*]thiophen NLOphore. Die EFISH-Messung von **108** wurde in Dioxan vorgenommen^[173].

Der homologe Chromophor mit Tetrathieno-Acen-Brücke wurde nicht mehr synthetisiert, weil die Erfahrung mit Verbindung **26** eine extreme Schwerlöslichkeit des dreifach anelierten NLOphors erwarten ließ, und ein cyclischer Donor die Rigidität des Systems weiter gesteigert hätte. Die notwendige 15-stufige Synthese erschien daher nicht lohnend, zumal durch Verwendung des Hydrazonomethyl- anstelle des Amino-Donors nicht nur eine deutlich verbesserte Löslichkeit, sondern auch eine gesteigerte NLO-Aktivität erreicht werden kann. Dies verdeutlichen z.B. die Werte der jeweiligen Thienothiophen-Chromophore; der NLOphor **48** zeigt einen um 67 % höheren $\mu\beta_{1,9}$ -Wert als der entspre-

chende Amino-Chromophor **35**. Ein Vergleich* mit Literaturwerten, z.B. für den ähnlichen Chromophor **108**^[173] zeigt, daß **48** den bis dahin höchsten $\mu\beta$ -Wert aller Systeme besitzt, deren π -Brücke nur durch Thieno[3,2-*b*]thiophen gebildet wird (Abb. 27).

Durch einen nicht-cyclischen Donor wird außerdem, vor allem in ausgedehnten und hochpolaren Chromophoren, eine bessere Löslichkeit vermittelt. Die Synthese ist im Vergleich zu Amino-substituierten Chromophoren deutlich weniger aufwendig, weil die Einführung des Donors durch einfache Kondensation mit Aldehyden oder Ketonen erfolgen kann. Zwar sind Ketone in dieser Hinsicht weniger reaktiv als Aldehyde, es ist jedoch denkbar, diese mit Hydroxygruppen zu funktionalisieren, um eine polymere Anbindung zu ermöglichen. So war die Synthese des 2-Formyl-Tetrathieno-Acens leicht möglich, während die Darstellung der Thiol-Zwischenstufe im Verlauf der Amin-Synthese schwierig gewesen wäre (vgl. dazu die Darstellung von **39**, Kap. 2.1.3). Auch ist die thermische Stabilität von **48** hoch, es wurde eine Zersetzung bei 281 °C festgestellt (DSC-Messung, 20 K min⁻¹). Dagegen haben *Miller et al.* gezeigt, daß Chromophore mit cyclischen Amino-Donorgruppen, im Vergleich zu solchen mit aliphatischen oder gar aromatischen Amino-Donoren, thermisch weniger stabil sind^[174].

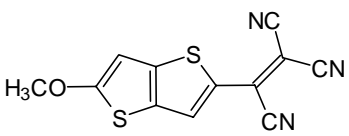
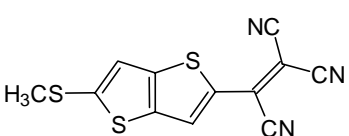
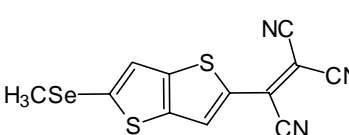
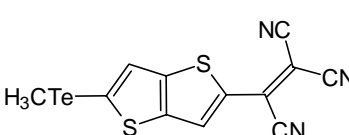
Der Chromophor **53** zeigt von den vier Verbindungen dieser Reihe mit einem $\mu\beta_{1.9}$ -Wert von $4535 \cdot 10^{-30}$ esu den höchsten Wert und kann als ein sehr effizienter NLOphor angesehen werden. Die Löslichkeit ist dabei ausreichend und sogar besser, als für **26** ermittelt wurde. Einer breiten Anwendung von **53** oder ähnlicher Tetrathieno-Acen-NLOphore steht bislang jedoch die vielstufige und aufwendige Synthese entgegen.

3.1.2 Thieno[3,2-*b*]thiophen-Chromophore mit Chalcogen-Donorgruppen

Nachdem *Blenkle* gezeigt hatte^[53, 54], daß Thieno[3,2-*b*]thiophen-verbrückte Chromophore mit Thioalkyl-Donorgruppen sehr effiziente blautransparente NLOphore sind, sollte untersucht werden, ob die gute Polarisierbarkeit dieser π -Brücke in Verbindung mit einem stärkerem Akzeptor zu effizienten, langwellig absorbierenden Chromophoren führt. Gleichzeitig sollte die Bedeutung des Schwefel-Atoms im Donor untersucht werden.

* Der oft kritisch zu beurteilende Vergleich von EFISH-Werten, die in verschiedenen Laboratorien gemessen wurden, sollte hier zulässig sein, da der $\mu\beta$ -Wert für den Chromophor **66** (Tab. 7), der ebenfalls von *Jen et al.* bestimmt wurde, bei CNET überprüft und bestätigt werden konnte.

Tab. 5: Ergebnisse der EFISH-Messungen der NLOphore mit Chalcogen-Donorgruppen, μ_g , λ_{\max} ($\lambda_{\text{cut-off}}$). Alle Werte in CHCl_3 . ^{a)} [10^{-48} esu], bei $1.32 \mu\text{m}$, ^{b)} [10^{-48} esu], ^{c)} [10^{-30} esu], ^{d)} zusätzliche Messung bei $1.9 \mu\text{m}$

Nr.	Struktur	λ_{\max} ($\lambda_{\text{cut-off}}$) [nm]	μ_g [D]	$\mu\beta$ ^{a)}	$\mu\beta(0)$ ^{b)}	$\beta(0)$ ^{c)}
15		502 (590)	9.0	586	225	25
16		516 (620)	9.5	1197	394	43
17		518 (625)	10	1150	393	39
18		538 (680)	10	1250 534 ^{d)}	372 335 ^{d)}	37 34

Gegenüber einem Hydroxyalkyl-Donor war eine deutliche Steigerung der 1. Hyperpolarisierbarkeit erwartet worden^[175, 176]. Der Vergleich von **15** mit **16** bestätigt dies; die $\mu\beta$ -Werte verdoppeln sich beim Übergang vom Methoxy- zum Methylthio-Donor, und der statische β -Wert liegt bei **16** um mehr als 70 % höher. Offensichtlich steht die hohe Elektronegativität des Sauerstoffs seiner guten Donor-Effizienz entgegen, obwohl eine gute Überlappung des p_z -Atomorbitals mit dem π -System des Chromophors gegeben sein sollte. Der Ersatz von Schwefel durch Selen hat nahezu keine Auswirkung auf die Hyperpolarisierbarkeit, auch das Dipolmoment bleibt in etwa gleich. Der Tellur-Chromophor **18** zeigt zwar relativ zu den beiden nächstniederen Homologen eine um etwa 20 nm bathochrome Absorptionsverschiebung, aber praktisch identische $\mu\beta$ - und $\beta(0)$ -Werte. Diese Befunde widerlegen die Annahme, daß die größeren, weniger elektronegativen und leichter polarisierbaren Selen- und Telluratome zur Steigerung der Hyperpolari-

sierbarkeit gegenüber Schwefel beitragen können. Als Grund kann die geringe Überlappung der äußeren Chalcogen-Orbitale mit den p-Orbitalen des π -Elektronensystems im Chromophor angenommen werden, so daß die Überlappungsintegrale nur kleine Werte annehmen können, und daher die vom Donoratom ausgehende dative $d \rightarrow p - \pi$ -Bindung nicht stark ausgeprägt ist.

Da der $\lambda_{\text{cut-off}}$ des Chromophors **18** bei 680 nm liegt, wurde eine zusätzliche EFISH-Messung bei 1907 nm durchgeführt, um den experimentellen Fehler durch Absorption des SHG-Signals zu minimieren. Die nach dem Zwei-Niveau-Modell ermittelten resonanzfreien $\beta(0)$ -Werte sind für beide Messungen praktisch gleich. Dadurch wird die Anwendbarkeit des Modells für diese Chromophore bestätigt.

3.1.3 Blautransparente NLOphore (SHG-Chromophore)

Die nichtlinear optische Aktivität der kurzwellig absorbierenden Chromophore **55** und **56** sollte zum Vergleich mit dem von *Blenkle*^[53] dargestellten Sulfon **54** (Tab. 6) untersucht werden. Die Verwendung der gegenüber dem Methansulfon-Akzeptors stärkeren Perfluorobutylsulfon-Gruppe in **56** führt zu einer geringfügig bathochrom verschobenen Absorption. Der $\lambda_{\text{cut-off}}$ -Wert von 400 nm erlaubt jedoch noch die Verwendung zur Erzeugung frequenzverdoppelten Lichts bei einer Fundamentalwellenlänge von 830 nm, wie sie z.B. von Diodenlasern emittiert werden kann.

Da die Meßwerte für **54** mit dem *Hyper-Rayleigh-Scattering*-Verfahren^[30] erhalten wurden, ist ein Vergleich mit den EFISH-Messungen der übrigen Chromophore nur eingeschränkt möglich. Das berechnete Dipolmoment von 5 D erscheint in Anbetracht des gemessenen Wertes von 5.5 D für **56** verlässlich zu sein. Ein vorsichtiger Vergleich der Chromophore **54** und **56** zeigt, daß bei beiden in etwa die gleiche NLO-Aktivität vorliegen dürfte. Zwar liegt der gemessene $\mu\beta$ -Wert von **56** unter demjenigen des Methansulfons, letzterer wurde jedoch nicht nur nach einem anderen Verfahren, sondern auch bei kürzerer Wellenlänge (1064 statt 1340 nm) ermittelt. Zudem können die statischen $\beta(0)$ -Werte nicht verglichen werden; die Berechnung von $\beta(0)$ -Werten mit dem Zwei-Niveau-Modell ist für Sulfone nicht ohne weiteres zulässig. Die Anwendbarkeit des Modells ist auf Chromophore beschränkt, die durch einen niederenergetischen *charge-transfer*-Übergang gekennzeichnet sind, aus dem sich β_{CT} ergibt (vgl. Gl. 13). Sulfongruppen wird jedoch ein erheblicher Anteil an induktiver Akzeptorwirkung zugeschrieben, die relativ

energiereichen ersten angeregten Zustände sind demnach nicht mehr als *charge-transfer*-Übergänge zu kennzeichnen^[86]. Daher muß nach Gl. (13) auch der β_{add} -Anteil an der 1. HP berücksichtigt werden, der aber bei der Konvertierung von β -Werten nach dem Zwei-Niveau-Modell nicht erfaßt wird.

Tab. 6: *Ergebnisse der EFISH-Messungen der SHG-NLOphore. Alle Werte in CHCl_3 .
^{a)} [10^{-48} esu], bei 1.32 μm , ^{b)} [10^{-48} esu], ^{c)} [10^{-30} esu], ^{d)} berechn. Wert (AM1)
^{e)} aus HRS-Messung bei 1064 nm*

Nr.	Struktur	λ_{max} ($\lambda_{\text{cut-off}}$) [nm]	μ_{g} [D]	$\mu\beta$ ^{a)}	$\mu\beta(0)$ ^{b)}	$\beta(0)$ ^{c)}
54		314 (370)	5.0 ^{d)}	200 ^{e)}	—	40 ^{e)}
56		346 (400)	5.5	180	121	22
55		340 (405)	—	—	—	—
109		354 (400)	—	186	125	—

Rössler konnte ergänzend einen ähnlichen NLOphor **109** auf Thiazolo[5,4-*d*]thiazol-Basis herstellen. Dieser besitzt nahezu die gleichen Effizienz/Transparenz-Daten wie **56**, wird jedoch in bezug auf technische Anwendungen aufgrund der aufwendigen Herstellung für weniger geeignet gehalten als **54** und **56**^[123]. Für den gleichfalls noch blautransparenten Dithienothiophen-Chromophor **55** konnte bislang kein Meßergebnis erhalten werden.

3.1.4 Pyrazol-Chromophore

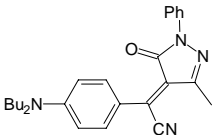
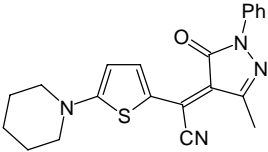
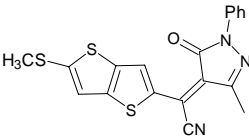
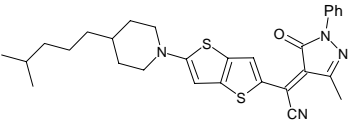
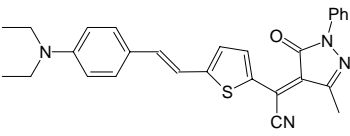
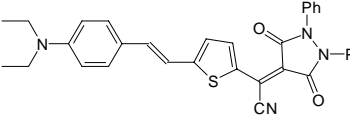
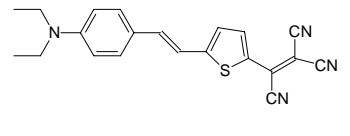
Ein Vergleich der Meßwerte der Chromophore **79** und **62** zeigt, daß der Thiophenring als π -Brücke erwartungsgemäß leichter polarisierbar ist als der Benzolkern. Das Dipolmoment für **62** ist mit 14.6 D ausgesprochen hoch, allerdings weist die gemessene positive Solvatochromie (vgl. Abschn. 5.6.2) darauf hin, daß die ladungstrennte mesomere Grenzform den Grundzustand nicht dominiert. Vielmehr kann angenommen werden, daß der Chromophor **62** aufgrund des starken Amino-Donors die für diese π -Brücken-Akzeptor-Kombination optimale Grundzustandspolarisation schon überschreitet, während der Chromophor **79** dagegen eine bessere NLO-Effizienz zeigt. Der Abfall von **62** dagegen wird nur durch die vergleichsweise langwellige Absorption und die damit verbundene Resonanzverstärkung gemildert.

Weiterhin kann Tab. 7 entnommen werden, daß der Thiomethyl-Substituent im Thieno[3,2-*b*]thiophen-Chromophor **63** kein geeigneter Donor ist, um Chromophore mit langwelliger Absorptionscharakteristik zu erhalten. Im Vergleich dazu zeigt **64** mit Amino-Donor eine um 120 nm bathochrom verschobene CT-Bande, und das Dipolmoment liegt um ca. 30 % höher. Die Auswirkungen auf die $\mu\beta$ -Werte sind entsprechend deutlich, da nahezu eine Verdopplung des Meßwertes von **63** gefunden wurde. Eine Analyse des Meßwertes ergibt jedoch ein überraschendes Ergebnis: Wird die Resonanzverstärkung herausgerechnet, dann verbleibt ein noch um 40 % höherer $\mu\beta(0)$ -Wert. Berücksichtigt man weiterhin das höhere Dipolmoment von **64**, dann findet man für beide Chromophore nahezu gleiche $\beta(0)$ -Werte. Vom Standpunkt der reinen Hyperpolarisierbarkeit her gesehen kann also gefolgert werden, daß mit dem Thioalkyl-Donor die gleiche statische Hyperpolarisierbarkeit erreichbar ist, wie mit deutlich stärkeren Aminosubstituenten.

Für technische Anwendungen, z.B. in gepolten Polymeren, ist jedoch sowohl ein höheres Dipolmoment als auch eine relativ zur Arbeitswellenlänge möglichst langwellige nicht-resonante Absorption günstig. Da noch bei 1.9 μm ein doppelt so hoher $\mu\beta$ -Wert gefunden wurde, kann für Anwendungen, die mit nur 1.3 oder 1.55 μm arbeiten, eine sehr viel höhere NLO-Effizienz von **64** im Vergleich zu **63** erwartet werden. Der Thioalkyl-Donor in Thieno[3,2-*b*]thiophen-Chromophoren sollte dagegen den NLOphoren vorbehalten bleiben, die eine kurzwellige Absorptionscharakteristik benötigen, etwa für Anwendungen zur Frequenzverdopplung^[57].

Tab. 7: Ergebnisse der EFISH-Messungen($\mu\beta$ -Werte bei $1.9\ \mu\text{m}$) der NLOphore mit Pyrazol-Akzeptoren, Grundzustandsdipolmomente μ_g und Absorptionsmaxima λ_{max} (langwellige Absorptionsgrenzen $\lambda_{\text{cut-off}}$). Alle Werte in CHCl_3 .

a) Vergleichs-NLOphor^[142], tabelliert sind hier eigene Meßwerte

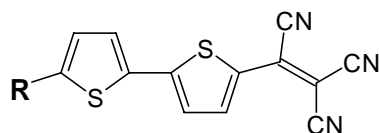
Nr.	Strukturformel	λ_{max} ($\lambda_{\text{cut-off}}$) [nm]	μ_g [D]	$\mu\beta$ [10^{-48} esu]	$\mu\beta(0)$ [10^{-48} esu]
79		558 (765)	12.4	468	420
62		568 (770)	14.6	393	231
63		518 (720)	10	476	310
64		638 (810)	13.4	910	444
65		680 (850)	7.6	4376	1870
82		725 (900)	—	6410	2290
66 ^{a)}		640 (900)	14	6640	3227

Der Chromophor **65** zeigt in dieser Reihe von den Verbindungen mit Pyrazolon-Akzeptor die höchste optische Nichtlinearität. Die Kombination mit der sehr leistungsfähigen Sty-

ryl- π -Brücke^[142] ergibt erwartungsgemäß einen sehr effizienten NLOphor. Ersetzt man den Pyrazolon- durch einen Pyrazolidin-3,5-dion-Akzeptor, wird nochmals eine Steigerung des $\mu\beta$ -Wertes um nahezu 50 % gefunden (bei 1.9 μm). Der Grund dafür liegt zum Teil in der höheren Absorptionswellenlänge ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 42 \text{ nm}$) bzw. in der um 50 nm bathochrom verschobenen Grenzwellenlänge. Auch bei einem Vergleich der resonanzfreien $\mu\beta(0)$ -Werte beträgt die Steigerung immer noch 23 %, so daß auch die Pyrazolidin-3,5-dion-Gruppe als sehr effizienter Akzeptor eingestuft werden kann. Ein Vergleich von **82** mit der strukturell ähnlichen Verbindung **66**^[142] ergibt einen nahezu gleichen $\mu\beta_{1.9}$ -Wert für beide NLOphore. Allerdings wurde für den Tricyanovinyl-Chromophor mit 14 D ein sehr hohes Dipolmoment gemessen. Betrachtet man die β -Werte von Pyrazolon- (**65**) und TCV-Chromophor (**66**), dann zeigt sich, daß bei vergleichbarer Absorptionswellenlänge der Pyrazolon-Akzeptor die etwas höhere statische Hyperpolarisierbarkeit vermittelt, jedoch nur ein etwa halb so großes Dipolmoment induziert.

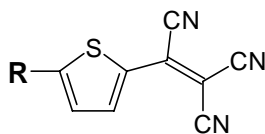
3.1.5 Chromophore mit Tricyanochinodimethan-Akzeptor

Die Diskussion der EFISH-Werte von NLOphoren mit TCQ-Akzeptor umfaßt zunächst die in Tab. 8 aufgeführten Benzol-verbrückten Chromophore **85**^[148], **94**^[123] und **110**^[164], die nur in der Donorgruppe variieren. Ausgehend von der sehr hohen NLO-Aktivität des einfach zu synthetisierenden **85** sollte untersucht werden, ob die Verwendung unkonventioneller starker Donorgruppen eine steigernde Wirkung auf den $\mu\beta$ -Wert hat. Von *Rössler* wurde daher der 1,3-Dithiolyridenmethyl-Donor in **94** eingeführt. Dieser ist einer der stärksten bisher in NLOphoren verwendeten Donoren^[141, 177], der sich in vergleichbaren Chromophoren dem Amino-Donor als überlegen erwiesen hatte (Abb. 28). Zudem ist die von *Rössler* gewählte Modifikation des Donors diejenige, die durch die peripheren Butylthio-Substituenten eine gute Löslichkeit sowie die höchste Donor-Effizienz besitzen dürfte, wie der durch Abb. 29 illustrierte Vergleich zeigt.



R:	λ_{\max} [nm]	$\mu\beta_{1.9}$ [10^{-48} esu]
	650	2850
	660	3800

Abb. 28: Absorptionen sowie $\mu\beta$ -Werte von Bithiophen-Chromophoren mit Piperidinyl und Dithiolylyden-methyl donor^[178]



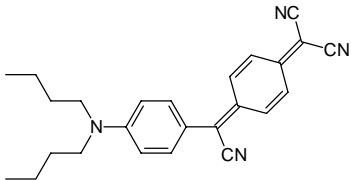
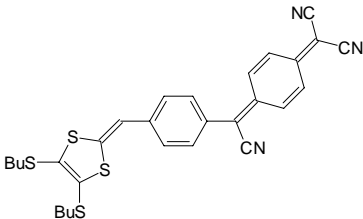
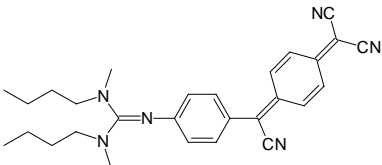
R:	λ_{\max} [nm]	$\mu\beta_{1.9}$ [10^{-48} esu]
	604	1350
	625	1600
	638	2400

Abb. 29: Effizienzvergleich verschiedener Dithiolylyden-methyl-Donorgruppen (nach Jen et al.^[178])

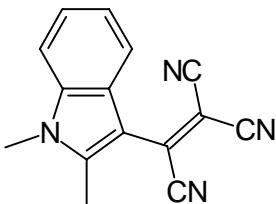
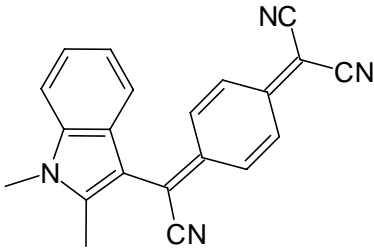
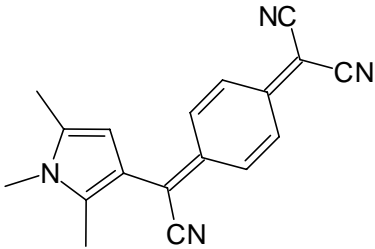
Der Donor ergibt zusammen mit dem TCQ-Akzeptor und der Phenylen- π -Brücke jedoch offensichtlich keine optimierte Kombination, denn **94** zeigt einen geringeren statischen $\mu\beta$ -Wert als der einfachere Chromophor **85**. Die Abnahme beträgt immerhin 26 %, bezo-

gen auf **85** (Tab. 8). Dieser Befund wurde von *Rössler* auf die zu starke Grundzustandspolarisation von **94** zurückgeführt, die durch eine „härtere“ π -Brücke verhindert werden könnte. Durch die Möglichkeit von Donor *und* Akzeptor, über einen *charge-transfer* aromatische Teilstrukturen auszubilden, wird die verminderte Resonanzstabilisierung der Benzol-Brücke vermutlich überkompensiert. Der Chromophor fällt damit möglicherweise in den Bereich *B/C* in Abb. 5 (Kap. 1.2.1), liegt aber wahrscheinlich nicht in zwitterionischer Form vor, weil eine positive Solvatochromie festgestellt wurde. Da die Synthese von **94** im Vergleich zur sehr einfachen Darstellung von **85** zudem aufwendig und mit geringen Ausbeuten belastet ist, müßte der Chromophor zwecks Effizienzsteigerung weiter optimiert werden.

Tab. 8: Ergebnisse der EFISH-Messungen der Phenylen-verbrückten NLOphore mit TCQ-Akzeptor, μ_g und λ_{\max} ($\lambda_{\text{cut-off}}$). Alle Werte in CHCl_3 . Zersetzungstemperatur T_{dec} (DSC-Messung, Heizrate 20 K min^{-1}).
^{a)} [10^{-48} esu], bei $1.32 \mu\text{m}$, ^{b)} [10^{-48} esu], ^{c)} [10^{-30} esu]

Nr.	Struktur	λ_{\max} ($\lambda_{\text{cut-off}}$) [nm]	μ_g [D]	$\mu\beta^a$	$\mu\beta(0)^b$	$\beta(0)^c$	T_{dec} [°C]
85		700 (920)	—	—	1600	—	250
94		780 (1050)	—	—	1180	—	—
110		662 (> 800)	12	3370	1520	127	180

Der von Rase^[164] hergestellte Chromophor **110** zeigt eine dem **85** vergleichbare NLO-Aktivität, läßt sich jedoch auch nur mit hohem präparativem Aufwand darstellen. Daher sind keine Vorteile aus dessen Verwendung zu erwarten, zumal **85** sehr einfach auch in Hydroxy-derivatisierter Form erhalten werden kann (vgl. Kap. 2.3.6.2). Zudem ist die thermische Stabilität von **85** deutlich höher, wie die Zersetzungstemperaturen zeigen. Der NLOphor **85** stellt daher einen sehr guten Kompromiß in bezug auf NLO-Aktivität und Synthesaufwand dar. Die als Zwei-Stufen-Eintopfreaktion durchführbare Synthese kann mit nur geringen Modifikationen für Derivate mit diversen – auch Hydroxy-funktionalisierten – Alkylresten genutzt werden. Die gute thermische Stabilität ermöglicht auch Untersuchungen in gepolten Polymeren, wie im nächsten Kapitel erläutert wird.

		
97	95	96
λ_{max} : 476 nm (CHCl ₃)	622 nm (CHCl ₃)	604 nm (CHCl ₃)
$\lambda_{\text{cut-off}}$: 590 nm	810 nm	790 nm
$\mu\beta(0)$: $150 \cdot 10^{-48}$ esu	$570 \cdot 10^{-48}$ esu	$660 \cdot 10^{-48}$ esu

Die Umsetzung von TCNQ mit Azolen ergab Chromophore, die ebenfalls einen niedere-nergetischen CT-Übergang zeigen. Der Vergleich von **95** mit dem entsprechenden TCV-Analogon zeigt, daß auch in diesen sehr kurzen Chromophoren eine bathochrome Verschiebung von 148 nm beim Übergang vom TCV- zum TCQ-Akzeptor auftritt. Die Verwendung von Indol anstelle von Pyrrol bewirkt ebenfalls eine leichte Bathochromie, wodurch eine geringere Resonanzstabilisierung des Heterocyclus in **95** angedeutet wird; die nicht im Konjugationspfad zwischen Donor und Akzeptor liegende Doppelbindung bleibt auch im Falle einer *charge-transfer* Anregung Teil des aromatischen Systems im ankon-densierten benzenoiden Ring. Dagegen bleibt die entsprechende Doppelbindung in **96** isoliert, wenn eine CT-Verschiebung erfolgt, die den Heteroaromaten destabilisiert.

Die Azol-Chromophore zeigen jeweils positive Solvatochromie, daher sind sie keine Zwitterionen. Die strukturell verwandte, jedoch zwitterionische Verbindung **112** verfügt über exakt die gleiche Konjugationslänge wie **95** und **96**, wird aber von der Resonanzstabilisierung des Akzeptors dominiert, weil die entsprechende aromatische π -Brücke fehlt. Die NLO-Effizienz der Azol-Chromophore ist nicht sehr hoch, denn die statische Hyperpolarisierbarkeit der beiden chinoiden NLOphore beträgt nur etwa 40 % derjenigen von **85**. Daher wurden an diesen Systemen zunächst keine weiteren Untersuchungen oder Derivatisierungen vorgenommen.

3.2 NLO-Aktivität in Polymeren^[179, 180]

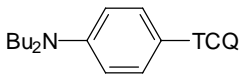
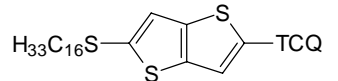
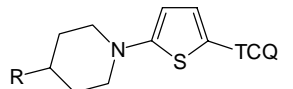
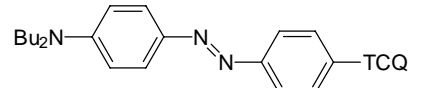
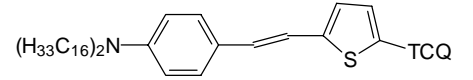
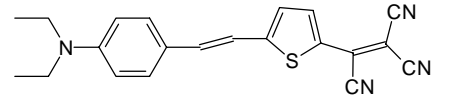
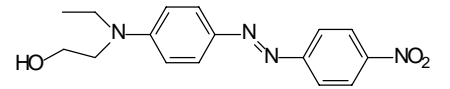
Die Messung der elektrooptischen Koeffizienten (Kap. 3.2.1) wurde mittels einer winkelabhängigen ellipsometrischen Reflexionsmethode^[181] unter der Leitung von *Dr. G. Bourhill* am Institut für Physikalische Chemie, LMU München, durchgeführt. Die Präparation der Proben erfolgte dabei gemäß Literaturangaben^[182].

Die Bestimmung der SHG-Koeffizienten in *host/guest*-dotierten Polymeren (Kap. 3.2.2) sowie bei kovalenter Anbindung der NLOphore (Kap. 3.3) wurde von *Dr. R. Dietrich* am selben Institut (s.o.) durchgeführt. Die Messung erfolgte nach Corona-Polung^[183] mittels der Maker-Fringe-Technik^[51] (1064 und 532 nm), relativ zu x-geschnittenem Quarz ($d_{11} = 0.5$ pm/V).

3.2.1 Messung der EO-Koeffizienten (r_{33}) von Tricyanochinodimethan-Chromophoren in *host/guest*-dotierten Polymeren

Die Bestimmung der elektrooptischen Koeffizienten ist der EFISH-Messung bei langwellig absorbierenden Chromophoren vorzuziehen, da keine Transparenz bei der halben Meßwellenlänge gegeben sein muß. Daher können auch NLOphore wie **105** mit $\lambda_{\text{cut-off}}$ -Werten bis zu 1200 nm problemlos bei 1550 nm vermessen werden. Zudem ist die Bestimmung der EO-Koeffizienten nach einer Methode von *Teng* und *Man*^[32] geeignet, zu anwendungsnahen Beurteilungen von NLOphoren zu kommen, da die Messung in

Tab. 9: Absorptionsmaxima und EO-Koeffizienten der TCQ-NLOphore. Alle r_{33} -Werte wurden auf 2 mol% Chromophor-Konz. umgerechnet. Polungstemperaturen: 105 °C (PMMA) und 150 °C (Polycarbonat, PC) bei 1 MV/cm. T_{dec} : Temperatur, bei der nach 30 min noch 60 % der Anfangsabsorption des Chromophors vorlag.

Nr.	Struktur	λ_{max} [nm] (CHCl ₃)	λ_{max} [nm] Polymer	r_{33} [pmV ⁻¹] 1064 nm	r_{33} [pmV ⁻¹] 1550 nm	T_{dec} [°C]
85		700	990 PMMA	10.6	4.7	235
102		614	588 PMMA	3.6	–	240
99		738	724 PC	6.0	–	220
111		679	632 PMMA	10.0	–	200
105		867	848 PC	–	31.0	210
66		697	682 PC	10.0	5.1	235
DR1		480	488 PMMA	1.3	–	210

gepolten Polymeren durchgeführt wird und somit die Polungseffizienz und die thermische Stabilität mittelbar in die Ergebnisse eingehen.

Für die in Tab. 9 aufgeführten TCQ-Chromophore wurden die r_{33} -Werte und die thermische Stabilität in polymerer Matrix bestimmt. Weiterhin wurden die r_{33} -Werte für die Vergleichschromophore *Dispersionsrot 1* (**DR1**) und **66** bestimmt, um substanzspezifische Korrelationen zu anderen Meßreihen zu erhalten und damit die Diskussionsgrundlage zu verbreitern.

Der schon von EFISH-Messungen her als sehr effizient bekannte TCV-Chromophor **66** (vgl. Tab. 7) zeigt einen relativ hohen r_{33} -Wert von 10 pmV^{-1} bei 1064 nm und ist insofern mit dem Dibutylanilin-Derivat **85** vergleichbar. Dies gilt ebenso für die r_{33} -Werte bei 1550 nm, die im Rahmen der Meßgenauigkeit ($\pm 10 \%$) übereinstimmen. Dies bestätigt die hohe NLO-Effizienz des einfachsten TCQ-Chromophors in dieser Reihe. Durch eigene Stabilitätsuntersuchungen an **66** zeigte sich ferner, daß der Chromophor gegen Alkohole (und damit auch gegen Hydroxy-funktionalisierte Alkylspacer) chemisch nicht inert ist (Abb. 30); in alkoholischer Lösung verfärbt sich die Substanz innerhalb von Stunden bei Raumtemperatur von blaugrün nach rot (λ_{max} : 500 nm).

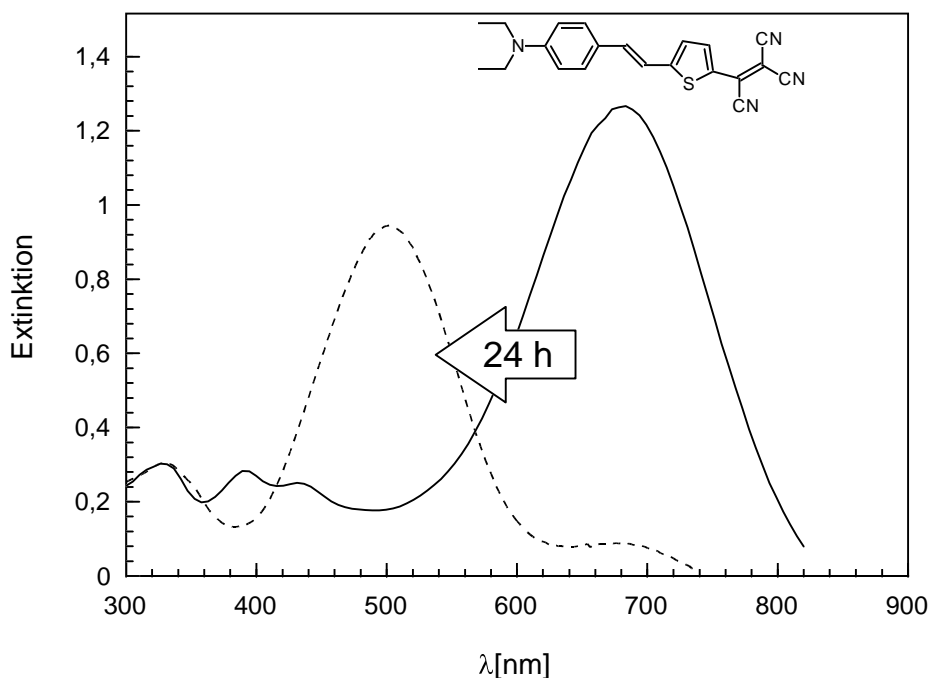


Abb. 30: Zerstörung des TCV-Chromophors **66** in Ethanol

Wahrscheinlich wird dies durch eine Addition von Ethanol an den TCV-Akzeptor oder durch Alkoholyse verursacht. Da für die entsprechende Dicyanovinylverbindung das Absorptionsmaximum bei 513 nm liegt (in Dioxan)^[142], kann vermutet werden, daß eine Alkoholyse, d.h. die Substitution der α -Cyanidgruppe durch einen Ethanolatrest im TCV-Akzeptor von **66** stattgefunden hat und eine Dicyanovinyl-Substruktur erhalten wurde.

Die zentrale Ethylen-Brücke in Chromophoren wie **66** ist außerdem chemisch relativ leicht angreifbar. *Yoon et al.*^[184] berichteten über die Zersetzung von Chromophoren mit Stilben- π -Brücke bei Bestrahlung mit der für die Telekommunikation wichtigen Wellenlänge von 1.3 μm unter Atmosphärenbedingungen, während Biphenyl-verbrückte Farbstoffe nicht geschädigt wurden. Es ist wahrscheinlich, daß die über die zentrale Doppelbindung verlaufende Abbaureaktion durch Singulett-Sauerstoff initiiert wird, der über einen Sensibilisierungsmechanismus von O_2 -Chromophorkomplexen gebildet wird. Daher ist die Verwendung von Ethylen-Einheiten in NLOphoren bei 1.3 μm unter Umständen kritisch, wenn das Vorhandensein von im Wellenleitermaterial gelöstem Sauerstoff nicht ausgeschlossen werden kann. Für **85** gilt diese Einschränkung dagegen offensichtlich nicht, da die Struktur des Chromophors keine stilbenoide Brücke aufweist.

Der Ersatz des TCV-Akzeptors in **66** durch den chinoiden TCQ-Akzeptor ergibt den sehr langwellig absorbierenden NLOphor **105** (Abb. 31). Bei verminderter thermischer Stabilität wurde für diesen ein sehr hoher r_{33} -Wert von 31 pmV^{-1} ermittelt. Damit kann in einem relativ niedrig dotierten Polycarbonatfilm (2 mol-%) in etwa die EO-Aktivität von Lithiumniobat erreicht werden. Die chemische Stabilität von **105** ist jedoch noch geringer als diejenige der entsprechenden TCV-Verbindung **66**, daher konnte kein anbindbares Derivat des Chromophors dargestellt werden. Die geringe Löslichkeit des zunächst mit einem Diethylamino-Donor versehenen Chromophors machte es erforderlich, n-Octylketten auf der Donorseite einzuführen, damit dotierte Polymerfilme mit 2 mol-% NLOphor-Gehalt hergestellt werden konnten.

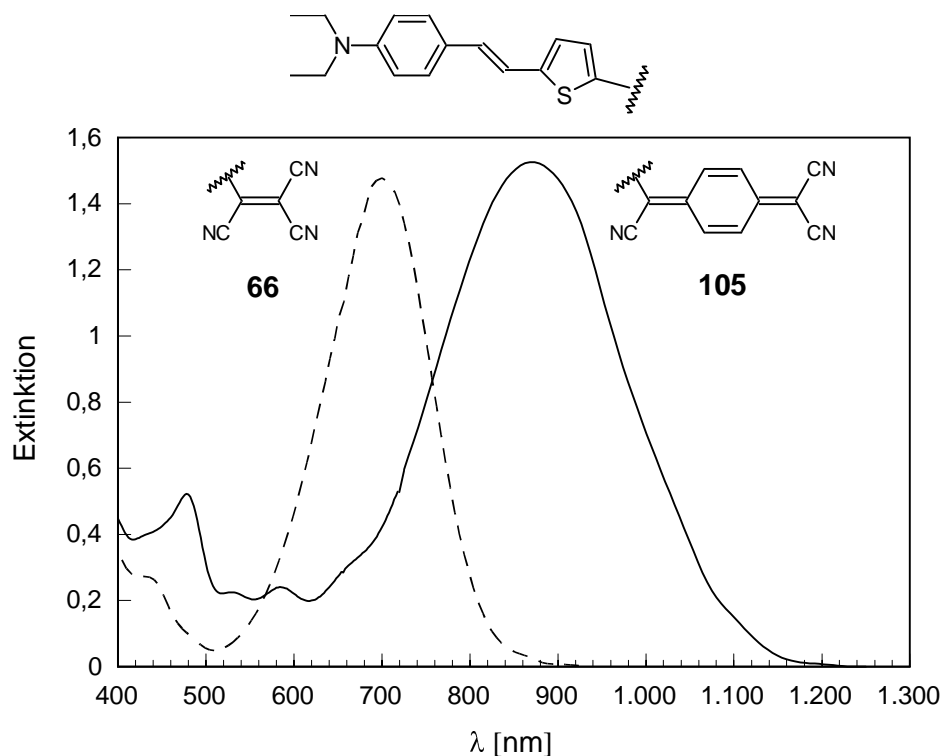


Abb. 31: Vergleich der elektronischen Absorptionsspektren von **66** und dem TCQ-Analogon **105** (in CHCl_3). Der chinoide Akzeptor bewirkt eine bathochrome Verschiebung der CT-Bande um 170 nm.

Der vergleichsweise kleine EO-Koeffizient des Thiophen-verbrückten Chromophors **99** erklärt sich durch die wahrscheinlich hohe Grundzustandspolarisation, die ihre Ursache in der Kombination von sehr leicht polarisierbarer Brücke, starkem Donor und sehr starkem Akzeptor haben dürfte. Im UV/Vis-Spektrum von **99** ist eine ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur der CT-Bande zu erkennen, die einen Vergleich mit den von *Szablewski et al.*^[157] synthetisierten zwitterionischen Chromophoren (z.B. **112**) nahelegt (Abb. 32). Die positive Solvatochromie von **99** weist allerdings darauf hin, daß der Thiophen-Chromophor nicht als zwitterionische Verbindung anzusehen ist. *Szablewski et al.* haben inzwischen **99** in eine vergleichende Diskussion einbezogen und dabei ein in Chloroform gemessenes Dipolmoment von 12 - 13 D angegeben^[157]. Dieser moderate Wert spricht ebenfalls gegen das Vorliegen einer explizit zwitterionischen Elektronenstruktur, denn im Vergleich dazu wurde für **112** ein sehr hohes Grundzustandsdipolmoment von 45 D (in DMF) gemessen^[185].

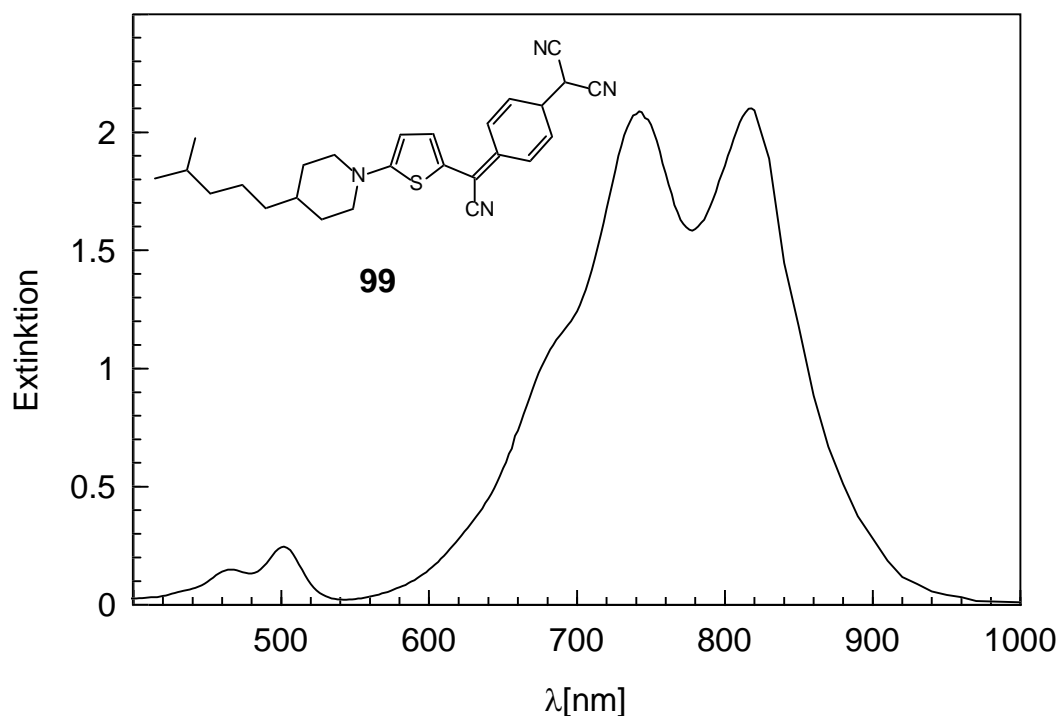
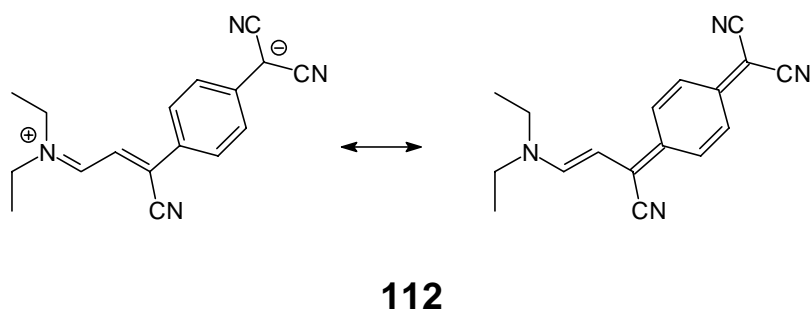


Abb. 32: Vis/NIR-Spektrum des Chromophors **99** in Chloroform

Der Thieno[3,2-*b*]thiophen-Chromophor **102** zeigt aufgrund seiner inadäquaten Kombination aus Donor und Akzeptor nur eine geringe EO-Aktivität. Die Synthese eines Derivates mit Amino-Donor war bisher nicht möglich. Gegenüber **DR1** liegt zwar ein nahezu verdreifachter r_{33} -Wert vor, dies ist jedoch für Anwendungszwecke zu gering.

Die von Rase^[164] hergestellte Azo-Verbindung ist strukturell dem **DR1** ähnlich. Die Sub-

stitution der Nitrogruppe durch den sehr viel effizienteren TCQ-Akzeptor bewirkt in etwa eine Verachtfachung des EO-Koeffizienten. Die EO-Aktivität von **111** entspricht damit etwa derjenigen der Chromophore **85** und **66**. Die chemische Stabilität ist jedoch eher gering, da die Darstellung eines Hydroxy-Derivates bisher an Zersetzungsproblemen scheiterte. Zudem ist die thermische Stabilität mit 200 °C in dieser Reihe die geringste und für Polungsprozesse wahrscheinlich nicht ausreichend.

Die Verwendung des TCQ-Akzeptors bedeutet insbesondere für das Design langwellig absorbierender NLOphore für elektrooptische Anwendungen eine deutliche Steigerung der Effizienz gegenüber anderen Akzeptorgruppen, wenn eine Kombination mit starkem Donor und mäßig bis schlecht polarisierbarer π -Brücke gewählt wird. Die ebenfalls sehr starke TCV-Gruppe induziert bei weitem keine derart langwellige Absorptionscharakteristik; ein Vergleich von analogen TCQ- und TCV-Chromophoren macht deutlich, daß durch Einführung des chinoiden Akzeptors die CT-Bande um etwa 170 nm bathochrom verschoben werden kann. Damit lassen sich sehr langwellig absorbierende Chromophore darstellen, die den in faseroptischen Anwendungen bevorzugten Arbeitswellenlängen 1320 bzw. 1550 nm leicht angepaßt werden können.

3.2.2 Bestimmung der SHG-Koeffizienten (d_{33}) von NLO-Polymeren^[180]

Das UV/Vis-Spektrum des Farbstoffs **85** zeigt zwar eine langwellige CT-Bande mit einem Maximum bei 700 nm, aber auch ein Minimum im Bereich von etwa 532 nm, wo die Restabsorption nur noch ca. 1 % der Extinktion bei λ_{max} beträgt (Abb. 33). Der Farbstoff zeigt damit Transparenz nicht nur für Licht von 1064 nm, sondern auch für das daraus

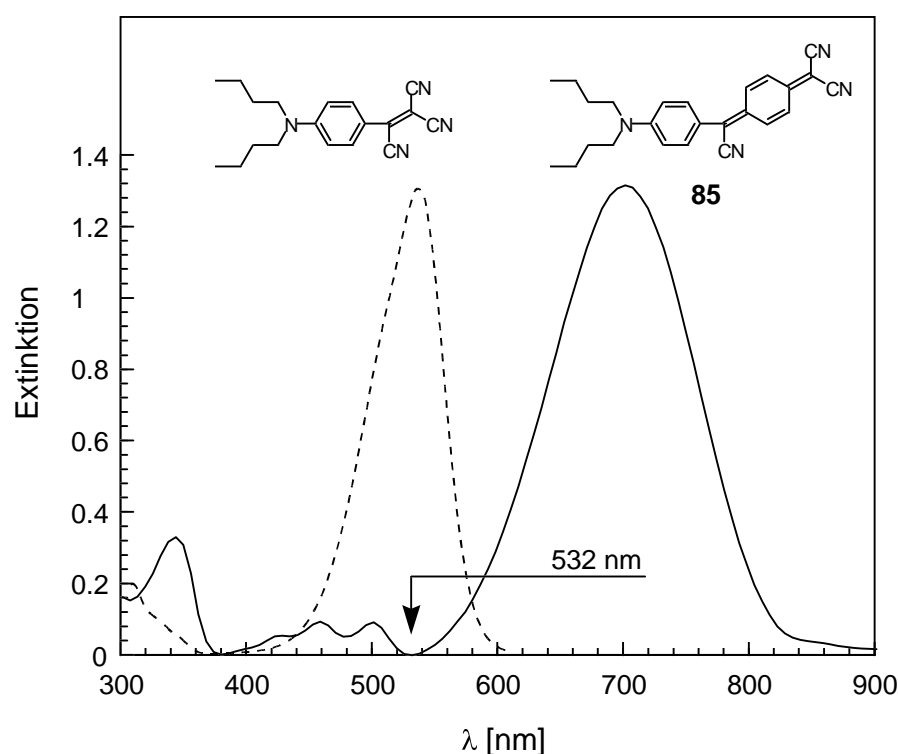


Abb. 33: Vergleich der elektronischen Absorptionsspektren von **78** und **85** (in CHCl_3). Der chinoide Akzeptor bewirkt eine bathochrome Verschiebung der CT-Bande um 170 nm. Bei 530 nm befindet sich ein Extinktionsminimum.

durch SHG erzeugte Licht der halben Wellenlänge. **85** gehört daher zu den wenigen bekannten Farbstoffen, die Licht der fundamentalen bzw. der SHG-Frequenz beiderseits ihrer CT-Absorptionsbande prozessieren können, da sich auf der kurzwelligen Seite ein sogenannte „optisches Fester“ besitzen^[186].

Für eine effiziente Frequenzverdopplung ist notwendig, daß das Material für die Grundwelle ω sowie für die Oberwelle 2ω denselben Brechungsindex besitzt, da ansonsten durch Überlagerung von Anregungs- und SHG-Wellen destruktive Interferenz im Material

stattfinden würde. Der Brechungsindex ist als dispersive Größe frequenzabhängig. Normale Dispersion liegt vor, wenn der Brechungsindex eines Materials mit zunehmender Lichtwellenlänge abnimmt. Zeigt ein Material jedoch Absorptionsbanden im betrachteten Wellenlängenbereich, dann kann anomales Dispersionsverhalten auftreten, d.h. der Brechungsindex kann mit der Wellenlänge zunehmen. Das kann dazu führen, daß ein Material beiderseits einer Absorptionsbande den gleichen Brechungsindex besitzt (*phase-matching*, $n_{\omega} = n_{2\omega}$). Da dies nicht notwendigerweise für ein SHG-Wellenlängenpaar (1064/532 nm) gegeben ist, kann über eine Variation der Chromophorkonzentration die Phasenanpassungsbedingung erfüllt werden, denn in NLOphor/Polymer-Systemen ist der Brechungsindex ebenfalls von der Konzentration des Farbstoffes abhängig. Dies wurde von Dietrich^[187] für **85** in PMMA bei einer Teilchenzahldichte von $0.44 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ gefunden (Abb. 34).

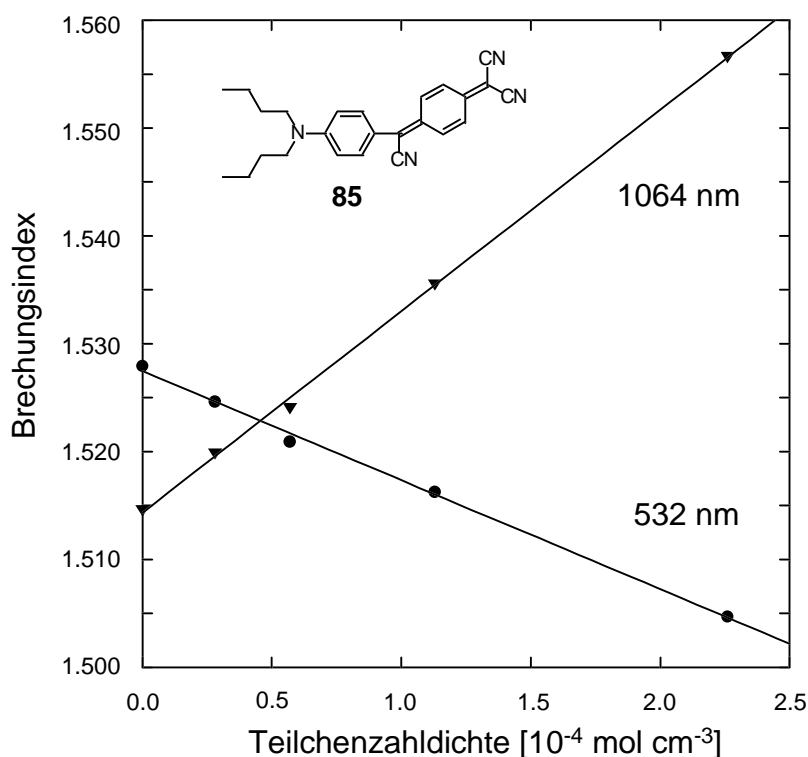
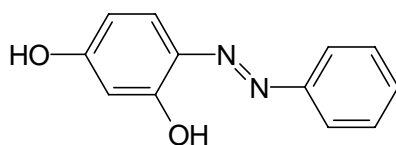


Abb. 34: Abhängigkeit der Brechungsindices von der NLOphor-Konzentration in host/guest-dotiertem PMMA (nach Dietrich^[187])

In Abb. 34 wird die anomale Dispersion für das System **85**/PMMA deutlich: Bei steigender Konzentration des NLOphors nimmt die Brechzahl für die SHG-Wellenlänge von

532 nm kontinuierlich ab, während auf der langwelligen Seite der CT-Bande normaldispersives Verhalten vorliegt. Aufgrund der niedrigen NLOphor-Konzentration zeigt das Material jedoch nur eine relativ geringe SHG-Effizienz ($d_{33} = 14 \text{ pm V}^{-1}$), während bei der maximal erreichbaren Konzentration als *host/guest*-dotiertes PMMA-Polymer ein d_{33} -Wert von 42 pm V^{-1} gemessen wurde, dann allerdings ohne Kongruenz der Brechungsindices.

**113**

Durch Hinzufügen von kurzwellig absorbierenden Chromophoren wie z.B. 2,4-Dihydroxyazobenzol (**113**), das nur ein sehr geringes Dipolmoment und eine nahezu vernachlässigbare SHG-Aktivität zeigt, jedoch in wechselnder Konzentration den Brechungsindex bei 532 nm stärker beeinflusst als denjenigen bei 1064 nm, konnte die Konzentration des NLOphors **85** unter Einhaltung der Phasenanpassungsbedingung systematisch bis auf $1.28 \cdot 10^{-30}$ esu gesteigert werden^[183]. Das Material zeigte eine deutlich gesteigerte SHG-Effizienz ($d_{33} = 37 \text{ pm V}^{-1}$), die nahezu den für die Sättigungskonzentration von **85** ermittelten Wert erreicht und dank gleicher Brechungsindices für Grund- und Oberwelle eine effiziente Frequenzverdopplung ermöglichen sollte.

3.3 Kovalente Fixierung derivatisierter NLOphore in Polymeren^[188-190]

Durch die kovalente Fixierung von NLOphoren in Polymeren können mehrere Probleme vermindert oder gemieden werden, die in *host/guest*-Systemen auftreten: Die Löslichkeit des NLOphors im Polymer limitiert meist die erreichbare Farbstoffkonzentration und damit die maximal mögliche Effizienz des Systems; zum einen hindert oft eine geringe Löslichkeit der NLOphore die Herstellung konzentrierter Lösungen, zum anderen besteht eine erhöhte Tendenz zur Kristallisation, wenn sich bei hohen Konzentrationen Aggregate aus

den gelösten Chromophoren bilden. Dabei geht neben der Transparenz des Materials auch die Orientierung der NLOphore verloren und damit die räumliche Anisotropie des Systems, was im Ergebnis zum Verlust der Suszeptibilität 2. Ordnung führt. Durch eine Anbindung von NLOphor-Seitengruppen an die Polymerhauptkette werden die Chromophore räumlich voneinander getrennt und tendieren in höherer Konzentration nicht so stark zur Kristallisation. Zudem wird eine höhere Orientierungsstabilität erreicht, da die Anbindung zu einer verminderten Beweglichkeit führt, die Relaxationsbewegungen erschwert.

Um eine kovalente Fixierung von NLOphoren in polymeren Matrices zu erreichen, sind prinzipiell mehrere Verfahren möglich. Können polymerisierbare Derivate der Chromophore hergestellt werden, lassen sich diese als Co-Monomere in den Polymerisationsprozess selbst einbeziehen. Die chemische und/oder thermische Stabilität von Hochleistungs-NLOphoren gestattet jedoch oft keine Copolymerisation, da NLOphore z.B. in radikalischen Polymerisationen als Inhibitoren wirken können und dabei zerstört werden^[166, 121].

Alternativ dazu können Chromophore in polymeranalogen Reaktionen nach Abschluß der eigentlichen Polymerisation angebunden werden. Daher sollte untersucht werden, ob sich einige der im Verlauf dieser Arbeit entwickelten NLOphore nach diesem Verfahren fixieren lassen. Für diesen Zweck wurden von Zentel *et al.*^[167] entwickelte reaktive Copolymere in Betracht gezogen. Diese verfügen über reaktive Seitengruppen, die sich polymeranalog mit Hydroxy-funktionalisierten NLOphoren belegen lassen.

Dazu wurden die in Tab. 10 aufgeführten derivatisierten NLOphore mit sog. *Precursor-Polymeren* kombiniert^[191]. Die Copolymere aus Methylvinylisocyanaten und *N*-substituierten Maleimiden^[190, 188] (Abb. 36) sind durch Variation der Substituenten in der Glasübergangstemperatur (T_g) von 120-210 °C einstellbar. Sie verfügen über Isocyanat-Seitengruppen, die unter milden Bedingungen mit Hydroxyalkyl-Spacern unter Bildung von Carbamatgruppen reagieren. Obwohl die polymeranaloge Reaktion mit Aminen wesentlich schneller abläuft, reicht die Nukleophilie von Hydroxygruppen aus, um bei entsprechend längerer Reaktionszeit die Carbamat-Brücke auszubilden^[192]. Daher lassen sich Chromophore anbinden, die – wie viele Hochleistungs-NLOphore – unter den Bedingungen radikalischer Polymerisationen oder in basischem Milieu nicht stabil sind. Die Reaktion der verwendeten Copolymere mit Hydroxy-Nukleophilen ist in Abb. 35 schematisch dargestellt.

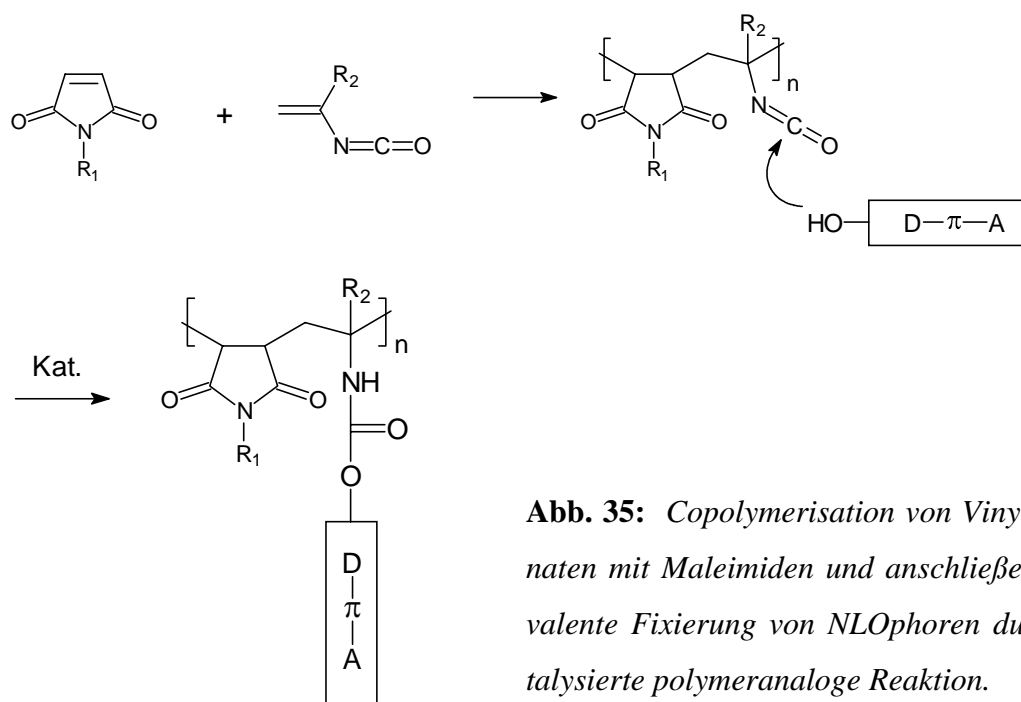


Abb. 35: Copolymerisation von Vinylisocyanaten mit Maleimiden und anschließende kovalente Fixierung von NLOphoren durch katalysierte polymeranaloge Reaktion.

Es wurden insgesamt fünf derivatisierte Chromophore z.T. mehrfach mit verschiedenen Reaktiv-Polymeren nach diesem Schema umgesetzt*. Dabei wurden neun NLO-aktive Polymere erhalten.

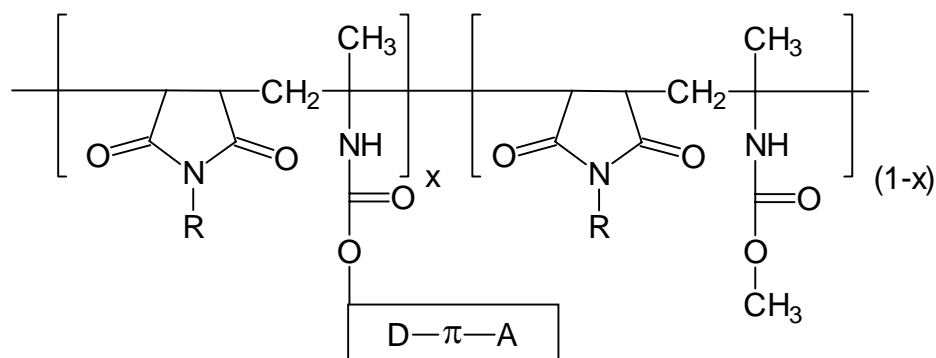


Abb. 36: Zusammensetzung der Copolymere mit angebundenem NLOphor.
Freie Isocyanat-Gruppen wurden mit Methanol inaktiviert.

* Die Polymerisationen und polymeranalogen Reaktionen wurden von M. Dörr am Institut für Organische Chemie, Universität Mainz, durchgeführt.

Die NLOphore konnten problemlos unter Erhalt des chromophoren Systems angebunden werden. Durch Variation des Substituenten an der Maleimid-Einheit ließen sich die Löslichkeit und die thermische und chemische Stabilität der Polymere variieren. Außerdem war die Glasübergangstemperatur einstellbar, so daß der Polungsprozeß zur Orientierung der NLOphore der chemischen Stabilität der Chromophore in der Matrix besser angepaßt werden konnte. Der Einfluß angebundener NLOphore auf die Glasübergangstemperatur wurde durch Vergleich mit Modellsystemen untersucht, die keine Chromophore enthielten, sondern deren Isocyanat-Gruppen alle durch Reaktion mit Methanol zu Carbamaten umgesetzt worden waren. Die Änderung der T_g -Werte kann ebenfalls Tab. 10 entnommen werden. Für die Polymere **P-1** bis **P-3** wurde eine moderate Absenkung der T_g ermittelt, die beim höchsten Chromophor-Gehalt von $x = 0.15$ (entspricht einem Gewichtsanteil von 12 Gew.-% NLOphor) 16 K beträgt. Wahrscheinlich wird aufgrund des kurzen Spacers von **106** kein Weichmacher-Effekt des NLOphors beobachtet. Die eher rigide Struktur des kompakten Moleküls dürfte daher für NLO-aktive Polymere mit hohen T_g -Werten geeignet sein. Für Polymer **P-4** wird sogar ein Ansteigen des T_g -Wertes um 16 K gefunden. Auch in Polymer **P-69** wird ein höherer T_g -Wert für das NLO-aktive Polymer gefunden, obwohl der NLOphor über eine Hydroxyhexyl-Kette angebunden worden war. Möglich ist, daß der zu erwartende Weichmachereffekt des Spacers durch den hohen Farbstoffgehalt von 31 % kompensiert wurde.

Tab. 10: Zusammenfassung^[192] der NLO-Polymere nach Abb. 36. M_n : rel. Molmasse Polymer; λ_{max} in $CHCl_3$. ^{a)} T_g (aktiv): Glasübergangstemperatur für NLOphor/Polymer-System; T_g (inaktiv): Polymer ohne NLOphor, Isocyanat-Gruppen mit Methanol verestert.

HO— <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">D—π—A</div>	Polymer Nr.	R	x	Gew.% NLOphor	M_n [g mol ⁻¹]	λ_{max} [nm] NLOphor	λ_{max} [nm] Polymer	T_g [°C] ^{a)}	
								aktiv	inaktiv
	P-169		0.31	35	24370	671	662	182	175
	P-67a		0.076	7	58550	535	533	—	186
	P-E67b		0.26	20.4	67700		534	—	186
	P-42		0.10	8.2	59100	520	520	162	186
	P-45		0.22	18.7	66100	603	605	203	186
	P-4		0.095	8	19200	675	665	191	175
	P-1		0.15	12	61550		677	170	186
	P-2		0.09	7.8	58850		677	181	186
	P-3		0.02	1.8	55700		678	181	186

Die thermische Stabilität der NLOphore in der Polymermatrix ist ein wichtiger Faktor bei der Beurteilung von Chromophor/Polymer-Systemen. Im Gegensatz zu DSC-Messungen

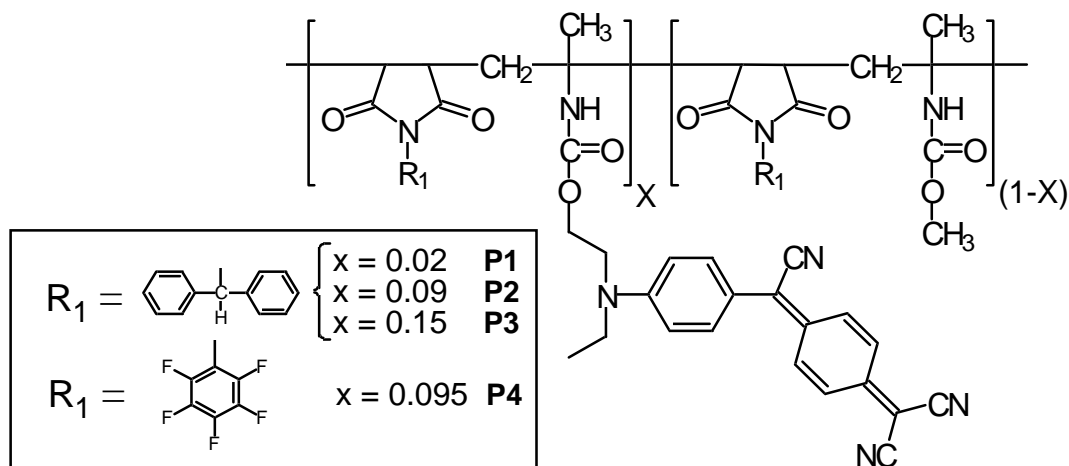


Abb. 37: Kovalente Anbindung von **106** in 4 Polymeren. Löslichkeit und T_g wurden durch Variation der Seitengruppen (Diphenylmethyl und Pentafluorophenyl) verändert (vgl. Tab. 10)

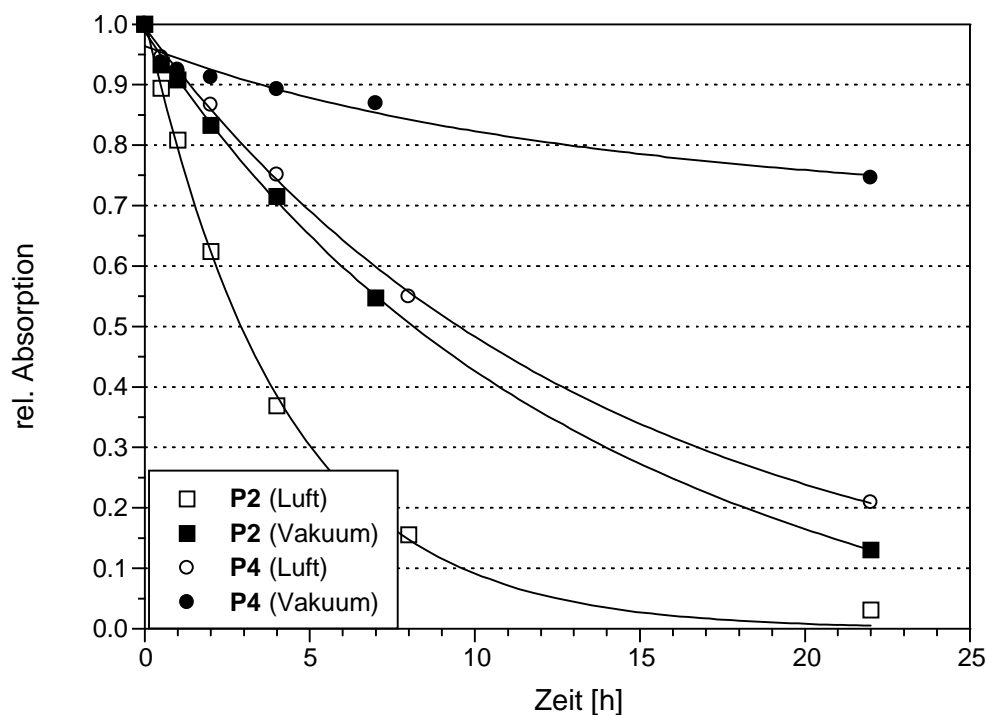


Abb. 38: Zeitlicher Verlauf des thermischen Abbaus der Polymere **P2** und **P4** bei 195 °C unter atmosphärischen Bedingungen und im Vakuum

an isolierten Chromophoren, die keinen Einfluß einer Polymermatrix berücksichtigen, sollten Untersuchungen in Polymeren eine Beurteilung der Stabilität unter Polungsbedingungen ermöglichen. Dazu wurden die Polymere **P2** und **P4** (Abb. 37), die in etwa denselben Chromophorgehalt aufweisen und nur in der Seitengruppe der Maleimid-Einheit variieren, bei 195 °C isotherm belastet. Da manche Polungsprozesse unter atmosphärischen Bedingungen stattfinden müssen (z.B. Corona-Polung), wurde sowohl im Vakuum als auch unter Lufteinfluß getempert. Die Ergebnisse des spektral erfaßten thermischen Abbaus sind in Abb. 38 dargestellt.

Danach ist die thermische Stabilität von angebundenem NLOphor **106** in der Matrix mit perfluorierter Phenyl-Seitengruppe am höchsten. Da dieses Ergebnis sowohl unter atmosphärischen Bedingungen als auch in Vakuum gefunden wurde, kann es nicht auf den Einfluß von eindiffundiertem Sauerstoff oder Wasser zurückgeführt werden. Der Unterschied wird vielmehr auf eine andere Nahordnung von Polymer und Chromophor zurückgeführt, die die sterischen Möglichkeiten von Abbaureaktionen bei Perfluorphenyl-Seitengruppen verringern^[190]. Die thermische Stabilität des angebundenen Farbstoffes für elektrische Feldpolungen, die typischerweise ein etwa einstündiges Erhitzen auf T_g erfordern, ist gegeben, da die Absorption nach dieser Zeit in allen Fällen bei $\geq 90\%$ des Ausgangswertes lag. Die Verwendung von NLO-Polymeren mit höheren T_g -Werten erscheint vordergründig zwecks Erhöhung der Stabilität der eingefrorenen NLOphor-Ausrichtung vorteilhaft (bei einer anzunehmenden Dauerbetriebstemperatur von 80 °C in technischer Anwendung), es muß jedoch berücksichtigt werden, daß bei sehr hohen Polungstemperaturen die verstärkte thermische Bewegung der NLOphor-Dipole in Form von Oszillationen um die Feldrichtung die Ausrichtung erschwert und die mittlere Abweichung von der Feldrichtung vergrößern kann.

Die aus der Reaktion der Hydroxyalkyl-Spacer mit den Isocyanat-Gruppe des Polymers hervorgehende Carbamat-Gruppe ist ihrerseits thermisch spaltbar. Die thermische Rückreaktion zu Alkohol und Isocyanat setzt bei etwa 200 °C ein. Dabei werden die Chromophore vom Polymerrückgrat getrennt. Zwar kann eine erneute Rekombination mit dieser bei Abkühlung erfolgen, jedoch unter präparativ keineswegs idealen Bedingungen (unkatalysiert und daher langsam) und unter weitgehendem Verlust der Polungsorientierung der NLOphore.

Die NLO-Aktivität der Polymere wurde, wie für *host/guest*-Systeme (Kap. 3.2.2) be-

schrieben, untersucht, indem die SHG-Koeffizienten d_{33} für die Polymere **P1**, **P2** und **P3** ermittelt wurden. Beim höchsten NLOphor-Gehalt wird ein Wert von 53 pm/V gefunden. Der lineare Verlauf der d_{33} -Werte über der Konzentration zeigt, daß keine Aggregation der molekularen Dipole (antiparallele Ausrichtung) bei den hier verwendeten Konzentrationen auftrat. Ein Vergleich mit der Messung des d_{33} -Wertes in *host/guest* dotiertem Material ergibt eine etwas geringere NLO-Aktivität bei gleicher Farbstoffkonzentration (Teilchenzahldichte), wenn der NLOphor kovalent angebunden wurde. Dies kann auf die durch die Fixierung eingeschränkte Beweglichkeit zurückgeführt werden, die eine geringere Ausrichtung verursacht haben könnte. Zudem erfolgte die Polung der *host/guest*-Polymere (PMMA, 105 °C) bei deutlich niedrigerer Temperatur als bei kovalenter Fixierung in den Copolymeren **P1** bis **P3** (180 °C), mit den schon erwähnten Folgen einer durch gesteigerte thermische Bewegung verringerten Polungseffizienz.

Die Phasenanpassungsbedingung für die effiziente Frequenzverdopplung ist bei der hier untersuchten Polymer/NLOphor-Kombination bei einem Farbstoff-Gehalt von etwa 0.03 mol % erfüllt (Abb. 39, oben). Bei dieser geringen Konzentration wird allerdings nur ein d_{33} -Wert von 9 pm/V erreicht (Abb. 39, unten).

Für eine vertiefte Diskussion der NLO-Messungen und der Eigenschaften der hier vorgestellten NLOphor/Polymer-Systeme sei auf die Dissertationen von *M. Dörr*^[193] und *R. Dietrich*^[187] sowie auf die Literatur^[167, 190, 192] verwiesen.

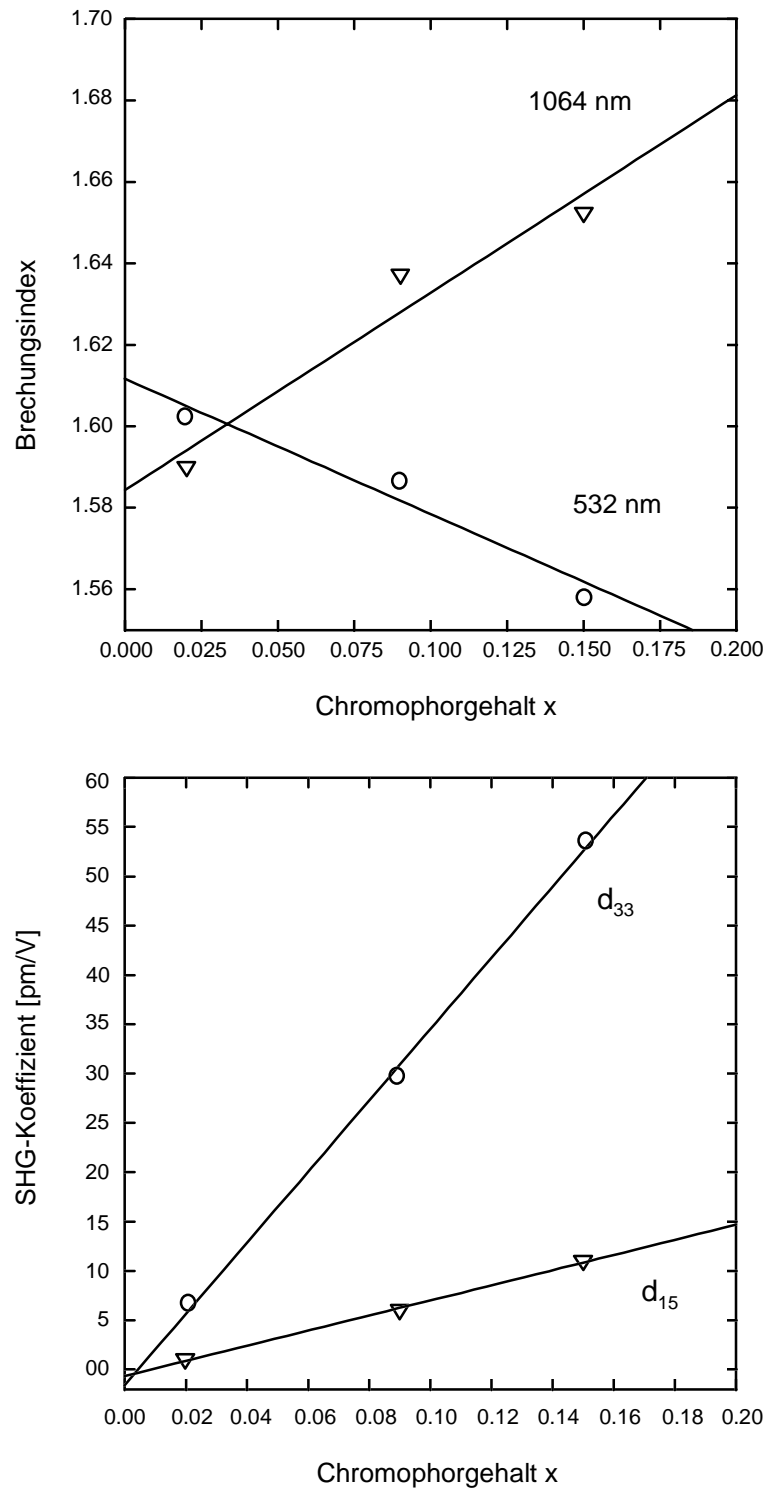


Abb. 39: Brechungsindexänderung bei 1064/532 nm (oben) sowie Änderung der SHG-Koeffizienten (unten) für 3 verschiedene Chromophor-Konzentrationen (Polymere **P1**, **P2**, **P3**, Tab 2).

4 Zusammenfassung und Ausblick

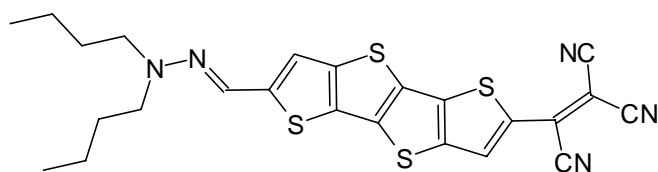
Im Verlauf dieser Arbeit wurden zahlreiche neue Chromophore im Hinblick auf ihre Synthese, die spektralen Eigenschaften und die nichtlinear optische Effizienz untersucht. Ein Schwerpunkt war dabei die Entwicklung langwellig absorbierender NLOphore für elektrooptische Anwendungen mit Arbeitswellenlängen von 1.3 und 1.55 μm . Dazu können mit gutem Erfolg Farbstoffe verwendet werden, deren längstwellige Absorption bis in das NIR-Gebiet reicht, mit einer *cut-off*-Wellenlänge des *charge-transfer* Übergangs von bis zu ca. 1200 nm.

Zunächst wurde das Potential der sogenannten Thieno-Acene untersucht, also von Farbstoffen, deren π -Brücke nur aus kondensierten Thiopheneinheiten besteht. Die Anzahl der anellierten Ringe betrug maximal vier. Die Brücken wurden mit Tricyanovinyl-, Tricyanochinodimethan- und Pyrazolon-Akzeptoren versehen, als Donorgruppen wurden Thioalkyl, Alkylamino und Hydrazonomethyl verwendet.

Ein Vorteil dieser Systeme liegt in der Möglichkeit, die Substituenten erst nach der Synthese der π -Brücke einzuführen. Im Gegensatz zu anderen, strukturell heterogeneren Brücken entspricht die Chemie der Thieno-Acene in der elektrophilen aromatischen Substitution der des einfachen Thiophens, da die Reaktivität an den α -Kohlenstoffatomen vergleichbar ist. Die konjugativ wichtigen 2- und 5-Positionen der Thieno-Acene waren somit synthetisch zugänglich. Daher konnten die z.T. sehr aufwendigen Synthesen der kondensierten Brücken jeweils für mehrere Chromophorgruppen einheitlich gestaltet werden: Die Thieno-Acene wurden im Sinne von konvergenten Synthesen nach dem Baukastenprinzip mit diversen Substituenten versehen, ohne daß für jeden neuen Chromophor, der in Donor *und* Akzeptor variieren sollte, eine komplett eigenständige Synthese gefunden werden mußte. Die Tricyanovinylgruppe konnte in jedes Donor-aktivierte Thieno-Acen problemlos eingeführt werden und war somit, auch im Hinblick auf die hohe NLO-Effizienz, der ideale Akzeptor. Der Tricyanochinodimethan-Substituent verursachte dagegen bei kondensierten Systemen große Löslichkeitsprobleme und seine Verwendung wurde auf kurze oder konformativ flexiblere Brücken beschränkt. Als beste Donorgruppe in diesen Systemen hat sich die Hydrazonomethylgruppe erwiesen. Sie vermittelte meist eine gute Löslichkeit, ließ sich leicht in die formylierten Thieno-Acene einführen und ist als Donor in den Thieno-Acen-NLOphoren weit effizienter als ein Amino-Donor. Die Syn-

these gestaltete sich einfacher, weil die Vorstufen – Aldehyde der Thieno-Acene – leichter zugänglich und wesentlich stabiler sind, als die entsprechenden Thiole als Vorstufen der aminierten Thieno-Acene. Diese waren sehr oxidationsempfindlich und nur schwierig zu isolieren. Der Grund dafür ist, daß die elektronenreichen Thieno-Acene durch einen π -Akzeptor (Formyl-Substituent) stabilisiert werden, während die Thiolgruppe als Donor eine unerwünschte Redox-Reaktivität verursacht.

Die höchste NLO-Effizienz der untersuchten Thieno-Acen-Chromophore zeigte das TCV-Hydrazon **53**. Mit einem $\mu\beta_{1,9}$ -Wert von $4535 \cdot 10^{-30}$ esu gehört der NLOphor zu den leistungsfähigsten der bisher bekannten Systeme. Lediglich die aufwendige Synthese hat bisher eine weitergehende Verwendung verhindert.

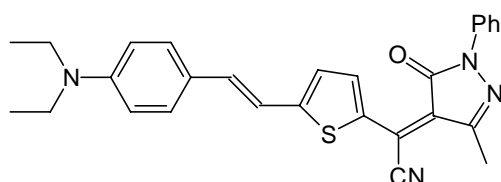
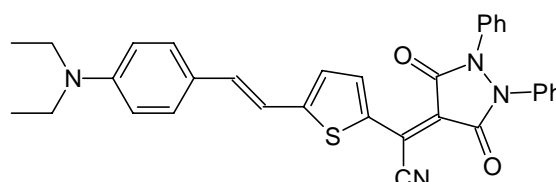
**53**

Durch die erstmalige Darstellung eines SHG-Chromophors mit Perfluorbutansulfon-Akzeptor (**56**) konnte ein Thieno[3,2-*b*]thiophenderivat dargestellt werden, das für SHG-Anwendungen interessant sein könnte. Die hohe Transparenz und gute NLO-Effizienz ergänzt die von *Blenkle* durchgeführten Untersuchungen blautransparenter Thienothiophen-Chromophore um ein System, das den Nichtlinearitäts-Transparenz-*tradeoff* bisher am besten bewältigt.

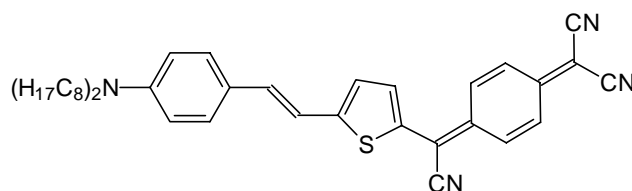
Die Bestimmung der NLO-Aktivität der Chalcogen-Elemente in Alkylether-Donorgruppen wurde anhand von mit TCV-Akzeptor versehenen Thieno[3,2-*b*]thiophen-NLOphoren durchgeführt. Es ließen sich Chromophore erhalten, die eine optimierte NLO-Effizienz beim Übergang von Alkoxy- zu Alkylthio-Donor erkennen lassen. Die Verwendung von Selen und Tellur erbrachte keine Steigerung der nichtlinear optischen Eigenschaften mehr, und kann aufgrund der hohen Giftigkeit (Selen) und der extremen Geruchsbelästigung (Tellur) nicht empfohlen werden.

Die Pyrazolongruppe läßt sich mit gutem Erfolg in NLOphoren einsetzen. Die im Vergleich zum TCV-Akzeptor in vergleichbaren Chromophoren auf etwa 70 % verminderte

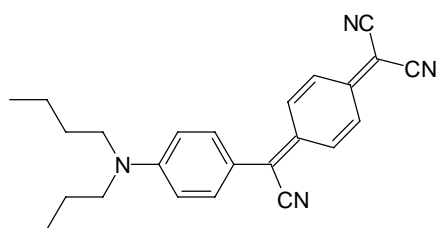
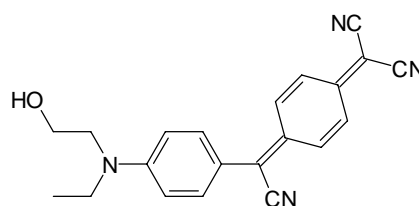
Effizienz steht die Vermittlung einer besseren Löslichkeit und die mögliche Derivatisierbarkeit gegenüber. Zu Demonstrationszwecken wurden einige Chromophore synthetisiert, die an verschiedenen Positionen des Akzeptor-Heterocyclus funktionalisiert worden sind. In Verbindung mit einem Amino-Donor und einer Thienyl-Styryl- π -Brücke wurde ein sehr aktiver NLOphor **65** erhalten, der einen $\mu\beta_{1,9}$ -Wert von $4300 \cdot 10^{-30}$ esu besitzt. Durch die Einführung des Pyrazolidin-3,5-dion-Akzeptors bei **82** konnte dieser Wert weiter bis auf $6400 \cdot 10^{-30}$ esu gesteigert werden. Damit wurde gezeigt, daß die Pyrazol-Akzeptoren zum Aufbau sehr effizienter NLOphore geeignet sind, die sich je nach Bedarf, z.B. zwecks Erhöhung der Löslichkeit oder bei Notwendigkeit einer Anbindung über die Akzeptorgruppen oder bei Vernetzung der Chromophore, verwenden lassen und den TCV-Substituenten ersetzen könnten.

**65****82**

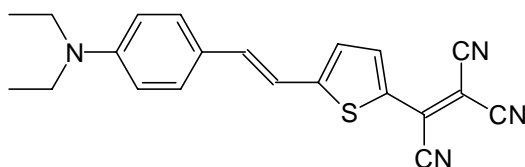
Die Untersuchungen von Chromophoren mit dem für NLOphore erstmals eingesetzten TCQ-Akzeptor erfolgte durch EFISH-Messungen in Lösung und durch eine ellipsometrische Reflexionsmethode in dotierten Polymeren. Es wurde festgestellt, daß der chinoide Akzeptor dank seiner Möglichkeit, den CT-Übergang durch Ausbildung von aromatischen Substrukturen energetisch zu begünstigen, sehr langwellig absorbierende Systeme hervorbringt. In bezug auf die NLO-Aktivität konnte damit ein NLOphor (**105**) entwickelt werden, der einen der höchsten spezifischen r_{33} -Werte aufweist, die bisher veröffentlicht

**105**

wurden. Schon bei geringen Konzentrationen in dotierten Polymeren ließ sich eine elektrooptische Aktivität demonstrieren, die in etwa derjenigen von Lithiumniobat entsprach. Das sehr langwellig absorbierende System muß jedoch in seiner chemischen und thermischen Stabilität optimiert werden: so konnte bisher noch kein anbindbares Derivat erhalten werden, das die für höhere NLOphor-Konzentrationen notwendige kovalente Fixierung in einer Polymermatrix ermöglicht.

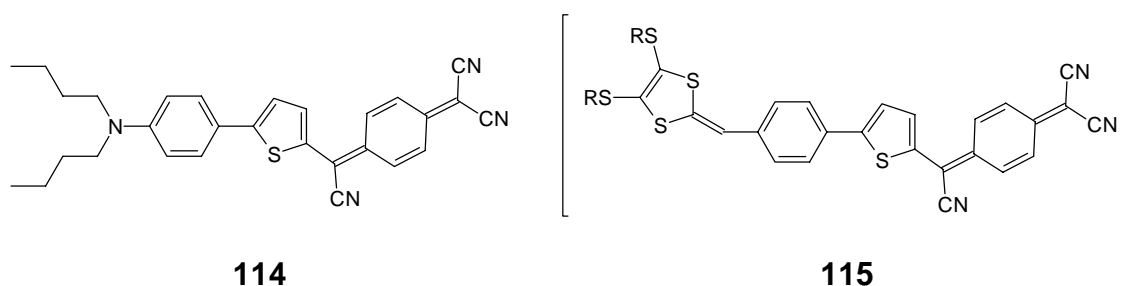
**85****106**

Der vergleichsweise kleine Chromophor **85** belegt ebenfalls sehr eindrucksvoll das hohe Potential, das der TCQ-Akzeptor in NLOphoren besitzt. Die hohe NLO-Effizienz wird vorteilhaft ergänzt durch die relativ einfache Synthese, die gute Stabilität und eine leichte Derivatisierbarkeit. Daher konnte das funktionalisierte Derivat **106** kovalent in Polymermatrices fixiert werden, auch weil die Synthese größerer Mengen problemlos möglich war. **85** zeigte zudem ein sehr günstiges Verhalten bei der Präparation gepolter Polymere, denn die (eher praxisbezogene) elektrooptische Aktivität von **85** ist mit derjenigen des von *Jen* vorgestellten Chromophors **66** vergleichbar, obwohl letzterer einen doppelt so hohen $\mu\beta(0)$ -Wert besitzt.

**66**

Die Untersuchungen von *Rössler* und *Rase* zur Optimierung von **85** mittels stärkerer Donorgruppen (Dithiolylden, Guanidyl) ergaben zwar ebenfalls leistungsfähige NLOphore,

jedoch keine Steigerung der Effizienz gegenüber **85**. Die Optimierung dieses sehr vielversprechenden NLOphors sollte daher über die π -Brücke erfolgen. Deren Ausdehnung z.B. um eine Thiopheneinheit (**114** und **115**) stellt möglicherweise eine tragfähigen Kompromiß dar zwischen der extremen NLO-Aktivität von **105** und einer noch ausreichenden Stabilität, denn der Verzicht auf die zentrale Ethylen-Brücke steigert zumindest die Resistenz des Systems gegenüber photochemischem Abbau durch Singulett-Sauerstoff, welcher bei Wellenlängen von 1.3 μm auftreten kann. Zudem wird die Möglichkeit der *E/Z*-Isomerisierung ausgeschlossen, die bei photochemischen Synthesen problematisch sein kann und evtl. durch die Möglichkeit oxidativer Cyclisierungs-Nebenreaktionen die Ausbeute mindert. In dem bislang noch hypothetischen NLOphor **115** würde der sehr starke Dithiolyldonor wahrscheinlich mit besserem Erfolg zur Anwendung kommen als in der verkürzten Version **94**.



Eine weitere interessante Eigenschaft von **85**, die im Verlauf dieser Arbeit untersucht wurde, ist die nur minimale Restabsorption im optischen Fenster bei 532 nm, wodurch der Chromophor für SHG-Anwendungen bei einer Fundamentalen von 1064 nm geeignet sein könnte. Durch anomales Dispersionsverhalten konnte in *host/guest*-Polymeren ein *phase-matching* erzielt werden, so daß die Grund- und die erste Oberwelle im Material nicht durch destruktive Interferenz geschwächt werden. Für technische Anwendungen erscheint momentan jedoch die Frequenzverdopplung bei einer Fundamentalwellenlänge von 830 nm oder darunter interessanter zu sein, so daß mit **85** hier die Entwicklung zunächst nicht weitergeführt wurde. Die Untersuchung der Azole mit TCQ-Akzeptor (**95**, **96**) ergab, daß diese Chromophore im Vergleich zu **85** zwar ein um etwa 100 nm hypsochrom verschobenes Absorptionsmaximum aufweisen, jedoch kein ausreichend transparentes optisches Fenster an der kürzerwelligen Flanke ihrer CT-Bande besitzen.

Um die Eignung zur kovalenten Fixierung in Polymeren zu demonstrieren, wurden NLO-phore der verschiedenen Substanzgruppen mit Hydroxyalkyl-Spacern derivatisiert und in polymeranalogen Reaktionen umgesetzt. Es konnten so in Zusammenarbeit mit *Dörr*^[192] neun NLO-aktive Polymere erhalten werden, die in Kooperation mit *Dietrich*^[187] bezüglich ihrer NLO-Aktivität untersucht wurden.

Bei der zukünftigen Entwicklung von NLOphoren muß verstärkt Wert gelegt werden auf eine gute Prozessierbarkeit (Löslichkeit, thermische und chemische Stabilität), denn die NLO-Aktivität der bekannten Systeme scheint zunächst ausreichend hoch zu sein. Der zu überwindende *trade-off* für die im Vis-NIR-Bereich absorbierenden NLOphore besteht auch darin, daß das bei einer langwelligen Absorptionscharakteristik vorliegende niedere-nergetische LUMO eine hohe Reaktivität gegenüber Nukleophilen besitzt, und daher einige der effizientesten NLOphore schon gegen Hydroxygruppen nicht mehr beständig sind. Daher liegt die Herausforderung im Design von NLOphoren z.Zt. darin, die auch in dieser Arbeit demonstrierte sehr hohe NLO-Aktivität optimierter organischer Chromophore bis in die polymere Matrix zu erhalten und die notwendige Stabilität zu gewährleisten, um die technischen Prozesse zur Integration in optische oder optoelektronische Bauelemente zu ermöglichen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Angaben

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Heiztisch-Mikroskop der Fa. Reichert mit geeichtem Thermometer gemessen und sind unkorrigiert.

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Pharmazeutische Chemie der TU Braunschweig mit einem Elemental Analyser 1106 der Fa. Carlo Erba durchgeführt. Der Fehler beträgt absolut 0.3 %.

Zur analytischen Dünnschichtchromatographie (DC) wurden Kieselgel-Fertigfolien SIL G/UV₂₅₄ (0.25 mm) der Fa. Macherey, Nagel & Co. verwendet.

Zur Flash-Chromatographie und zur Flash-Filtration wurde Kieselgel 60 (70-230 mesh) der Firmen Merck oder Fluka verwendet. Es wurde bei 0.3-0.5 bar Überdruck bzw. bei 100 bis 200 hPa Druck (Flash-Filtration) gearbeitet.

Gaschromatographische Untersuchungen wurden mit dem Gerät CA 4200 der Fa. Carlo Erba durchgeführt. Als Trennsäule wurde eine 25 m x 0.25 mm Fused Silica Kapillarsäule FS-SE-30-CB-0.25 der Fa. Macherey-Nagel verwendet. Trägergas war Stickstoff bzw. Helium. Der Carrierdruck betrug 6.6 kg/cm². Der Detektor war ein Flammenionisationsdetektor. Die Temperatur im Einspritzblock und am Detektor betrugen 250 °C. Angeschlossen war ein Integrator SP 4100 der Firma Spectra Physics.

Zur Aufnahme der in dieser Arbeit verwendeten Spektren wurden folgende Geräte eingesetzt:

IR: Beckman Acculab 4
Nicolet 320 FT IR

Es sind nur die starken Banden angegeben worden. Schwache Banden wurden nur dann indiziert, wenn die Zuordnung eindeutig und zur Spezifizierung der Verbindung notwendig erschien. Banden unterhalb 1300 cm⁻¹ (fingerprint-Bereich) wurden nicht berücksichtigt.

Die Aufnahme der Spektren erfolgte in der Regel als Film, die Messung im KBr-Preßling ist gesondert vermerkt: (KBr)

UV/Vis: Hewlett Packard 8452A Diode Array Spectrophotometer

Die Wellenlängen sind in [nm] und die dekadischen Logarithmen der molaren Extinktionskoeffizienten in Klammern angegeben.

sh = Schulter

^1H -NMR: Bruker AC 200 (200 MHz)

Bruker AC 400 (400 MHz)

^{13}C -NMR: Bruker AC 200 (50.3 MHz)

Bruker AC 400 (100.6 MHz)

Die chemischen Verschiebungen sind als δ -Werte in ppm bezogen auf die chemische Verschiebung von Tetramethylsilan angegeben. Für die Aufspaltungsmuster wurden folgende Abkürzungen verwendet: (s) = Singulett bzw. quartäres Kohlenstoffatom, (d) = Dublett bzw. tertiäres Kohlenstoffatom, (t) = Triplett bzw. sekundäres Kohlenstoffatom, (q) = Quartett bzw. primäres Kohlenstoffatom, (m) = Multiplett, sowie deren Kombinationen. (bs) bedeutet: breites Signal

Die ^{13}C -Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt aufgezeichnet und der Protonierungsgrad mit Hilfe der DEPT-135°-Technik bestimmt. Zur Signalzuordnung wurden, sofern dies nicht schon durch Lage und Aufspaltung des Signals möglich war, Inkrementberechnungen^[81, 194, 195], ^1H - ^{13}C -Korrelationsspektren und Vergleichsspektren strukturell ähnlicher Verbindungen herangezogen.

Massenspektrometrie: Finnigan MAT 8430 (70 eV)

Es wurden EI-Messungen durchgeführt. Die relativen Intensitäten bezogen auf den Basispeak sind hinter den Massenpeaks in Klammern angegeben. $[\text{M}^+]$ = Molekülion

Die verwendeten Lösungsmittel und Reagenzien wurden bei Bedarf nach Standardmethoden^[80, 196] gereinigt und getrocknet. Die Reaktionen wurden grundsätzlich in einer trockenen Stickstoffatmosphäre durchgeführt, es sei denn, die Verwendung von Schutzgas war offensichtlich unnötig.

Folgenden Personen möchte ich an dieser Stelle für ihre Unterstützung danken:

Herrn Prof. Dr. J. Zyss, Frau Dr. I. Ledoux und Frau Dr. I. Cazenobe, Centre National D'Etudes des Telecommunications (France Telecom) für die zahlreichen EFISH- und Dipolmoment-Messungen.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. C. Bräuchle, (Institut für Physikalische Chemie, LMU München), insbesondere den Herren Dr. G. Bourhill, Dr. R. Dietrich, R. Kammler, Y. Jin und C. Müller für die elektrooptischen Messungen.

Herrn Dr. M. Dörr und Herrn Prof. Dr. R. Zentel (Inst. f. Org. Chemie, Universität Mainz) für die Zusammenarbeit bei der Synthese von NLO-Polymeren.

Herrn Dr. S. Zippel für die Unterstützung bei der Synthese der Verbindungen **68** und **69**

Herrn Dr. M. Szablewski, University of Durham, für die Aufnahme von UV/Vis/NIR-Spektren der Verbindung **99**.

Frau D. Döring und Herrn Dr. H. M. Schiebel für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn Dr. L. Witte für die Aufnahme der GC/MS-Spektren.

Frau P. Schulz und Frau I. Rübesamen für die Messung von NMR-Spektren.

Frau I. Knust für die Aufnahme von UV/Vis-Spektren.

Frau R. Sabrotzky und Frau K. Kadhim für die Aufnahme der FT-IR-Spektren.

Herrn PD Dr. D. Leseberg für die Durchführung von Online-Literaturrecherchen.

Herrn H. Christoph für die Unterstützung bei der Beschaffung von russischer Originalliteratur und für die Übersetzung derselben.

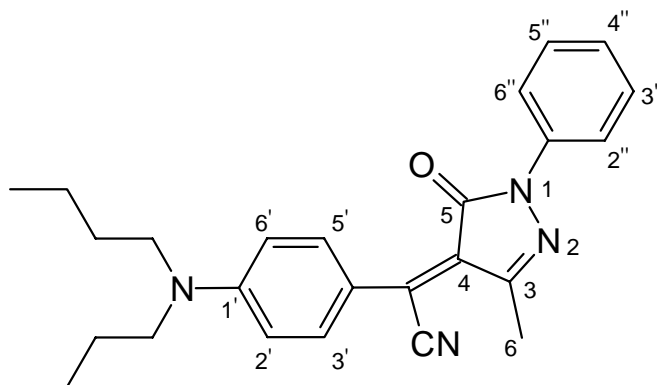
Den Herren W. Küstermann und H. Schröpfer für die Glasbläserarbeiten.

Den Herren T. Kaschner und R. Gruß für ihren stets besonderen Einsatz bei der Beschaffung der Reagenzien und Lösungsmittel, sowie Herrn B. Vopel für die gute Versorgung mit Glas- und Laborgeräten.

Nicht zuletzt den Praktikantinnen und Praktikanten, die im Rahmen ihres Fortgeschrittenpraktikums den experimentellen Fortgang dieser Arbeit unterstützt haben.

5.2 Synthese der Pyrazolonchromophore

5.2.1 2-[4-(Dibutylamino)phenyl]-2-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-4-pyrazolylden)acetonitril (79)



79

0.65 g (2.75 mmol) (2-(3-Methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-4-pyrazolylden)malononitril)^[88] (**59**) und 0.56 g (2.75 mmol) *N,N*-Dibutylanilin werden in 200 ml abs. Ethanol gelöst und 2 h refluxiert. Danach wird das Lösemittel abdestilliert, der ölige Rückstand in 150 ml DMF aufgenommen und 2.5 h refluxiert. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt und der goldglänzende ölige Rückstand durch Flash-Chromatographie gereinigt (Dichlormethan; $R_f = 0.45$). Das teerartige Produkt kann aus Methanol kristallisiert werden.

Ausbeute: 0.55 g (1.33 mmol; 48 %), goldfarbene Kristalle

Schmp.: 89 °C (Methanol)

¹H - NMR 400 MHz (CDCl₃): δ = 0.98 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H, CH₂CH₃), 1.32 - 1.42 (m, 4H, CH₂CH₃), 1.55 - 1.65 (m, 4H, NCH₂CH₂), 2.60 (s, 3H, 6-H), 3.40 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H, NCH₂), 6.64 - 6.69 (AA'XX', 2H, 2'/6'-H), 7.14 - 7.20 (m, 1H, 4''-H), 7.35 - 7.41 (m, 2H, 3''/5''-H), 7.88 - 7.92 (m, 2H, 2''/6''-H), 8.10 - 8.15 (AA'XX', 2H, 3'/5'-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): $\delta =$ 13.8 (q, CH_2CH_3), 16.5 (q, C-6), 20.2 (t, CH_2CH_3), 29.3 (t, NCH_2CH_2), 51.1 (t, NCH_2), 110.9 (d, C-2', C-6'), 117.0, 118.3 (s, CCN , CN), 119.1 (d, C-2'', C-6''), 124.8 (d, C-4''), 126.3 (q, C-4), 128.7 (d, C-3'', C-5''), 135.2 (d, C-3', C-5'), 138.2 (s, C-1''), 148.2, 152.9 (s, C-1', C=N), 161.5 (s, C=O)

MS (70 eV), m/z (%): 415, 414 (15, 50) $[\text{M}^+]$; 372, 371 (28, 100)

UV/Vis:

Chloroform: $\lambda_{\text{max}}(\lg \varepsilon) = 558 \text{ nm}$ (4.470)

Acetonitril: $\lambda_{\text{max}}(\lg \varepsilon) = 558 \text{ nm}$ (4.470)

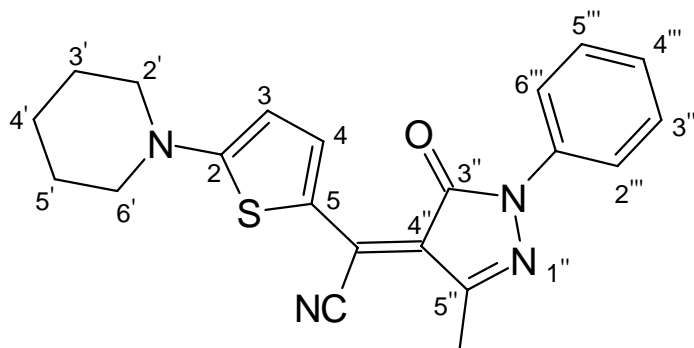
Cut-off [nm] (CHCl_3): 765

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2958, 2930, 2872 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2217 (CN), 1677, 1607 (C=O, C=N), 1509, 1497

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}$ (414.55 g/mol)

ber.	C	75.33	H	7.29	N	13.52
gef.	C	75.57	H	7.30	N	13.43

5.2.2 2-(3-Methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1*H*-4-pyrazolyliden)-2-(5-piperidino-2-thienyl)acetonitril (**62**)

**62**

1.0 g (6.0 mmol) 1-(2-Thienyl)piperidin^[71] werden in 15 ml trockenem Pyridin gelöst und bei Raumtemperatur innerhalb von 1 min mit 1.42 g (6.0 mmol) des Pyrazolons **59** (2-(3-Methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1*H*-4-pyrazolyliden)malononitril) versetzt. Dabei tritt nach jeder Zugabe innerhalb weniger Sekunden vollständige Entfärbung der anfangs violetten Lösung auf. Nach beendeter Zugabe wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt und anschl. das Lösemittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der ölige Rückstand wird in 400 ml Methanol aufgenommen und 36 h belichtet (TQ 15/30). Nach beendeter Umsetzung wird die violette Lösung zur Trockne eingeeengt und der gold-metallisch schimmernde ölige Rückstand durch Flash-Chromatographie (Cyclohexan/Ethylacetat 1:1, $R_f = 0.40$) und Umkristallisation gereinigt.

Ausbeute: 1.24 g (3.3 mmol; 55 %), dunkelrote Kristalle

Schmp.: 211-212 °C (Cyclohexan/Ethylacetat)

¹H - NMR 400 MHz (CDCl₃): δ = 1.66 - 1.85 (m, 6H, 3'-H, 4'-H, 5'-H), 2.58 (s, 3H, CH₃), 3.55 - 3.64 (m, 4H, 2'-H, 6'-H), 6.39 (d, $J = 5$ Hz, 1H, 3-H), 7.13 - 7.18 (m, 1H, 4'''-H), 7.35 - 7.42 (m, 2H, 3'''-H, 5'''-H), 7.92 - 7.95 (AA'XX', 2H, 2'''-H, 6'''-H), 8.15 (bs, 1H, 4-H)

¹³C - NMR 100.6 MHz (CDCl₃): δ = 16.6 (q, CH₃), 23.4 (t, C-4'), 25.4 (t, C-3', C-5'), 51.6 (t, C-2', C-6'), 109.3 (d, C-3), 116.4, 116.9 (s, CN, CCN), 119.4 (d,

C-3''', C-5'''), 123.2 (s, C-5), 124.4 (d, C-4'''), 128.0 (s, C-4''), 128.7 (d, C-2''', C-6'''), 138.6 (s, C-1'''), 146.6 (d, C-4), 147.4 (s, C-2), 162.7 (s, C-5''), 172.4 (s, C-3'')

MS (70 eV), m/z (%): 377, 376 (11, 100) [M^+], 351 (30)

UV/Vis:

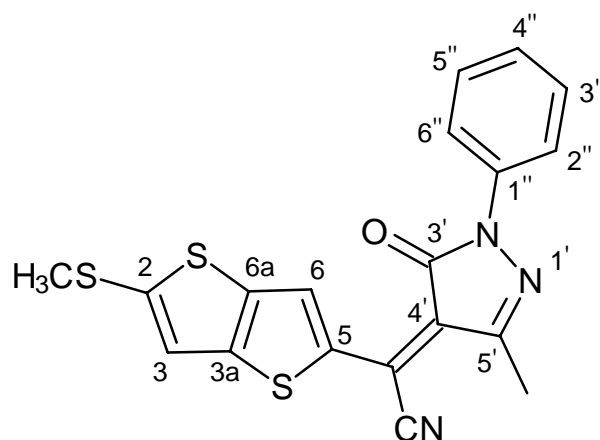
Solvens	$\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ [nm]				$\lambda_{\text{cut-off}}$ [nm]
Cyclohexan	514 (4.484)	348 sh (3.430)	290 sh (3.930)		740
1,4-Dioxan	554 (4.513)	336 (3.532)	294 sh (3.965)		760
Toluol	548 (4.487)	354 sh (3.432)			760
Chloroform	568 (4.537)	502 sh (4.239)	338 (3.517)	296 sh (3.968)	770
DMF	576 (4.562)	492 sh (4.112)	348 (3.509)		770
Methanol	570 (4.592)	482 sh (4.071)	344 (3.532)	292 (4.041)	740

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3083, 2929, 2864 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2228 (CN), 1635, 1595 (C=N, C=O)

C₂₁H₂₀N₄OS (376.47 g/mol)

ber.	C	67.00	H	5.35	N	14.88	S	8.52
gef.	C	66.93	H	5.43	N	14.89	S	8.47

5.2.3 2-(3-Methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1*H*-4-pyrazolyliden)-2-(5-methylsulfanyltieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl)acetonitril (**63**)

**63**

1.0 g (5.4 mmol) 2-Methylsulfanyltieno[3,2-*b*]thiophen^[53] werden in 10 ml Eisessig gelöst und unter Rühren mit 640 mg (2.7 mmol) des Pyrazolons **59** versetzt. Man erwärmt den Ansatz auf 60-70 °C und rührt 6 h bei dieser Temperatur. Dann läßt man abkühlen und gibt auf 20 ml Eiswasser. Der entstandene farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Anlagerungsprodukt wird in 400 ml Methanol aufgenommen und 36 h belichtet (TQ 15/30). Dabei muß gelegentlich von ausgefallenem Produkt abfiltriert werden. Man erhält den Farbstoff **63** in nahezu reiner Form, eine analytische Probe wird durch Umkristallisation gereinigt.

Ausbeute: 1.07 g (2.3 mmol; 85 %), tannengrüne Kristallnadeln

Schmp.: 228 °C (Chloroform)

¹H - NMR 400 MHz (CDCl₃): δ = 2.674 (s, 3H, SCH₃ oder CCH₃), 2.678 (s, 3H, SCH₃ oder CCH₃), 7.14 (s, 1H, 3-H), 7.20 - 7.25 (m, 1H, 4''-H), 7.41 - 7.45 (m, 2H, 3''-H, 5''-H), 7.92 - 7.95 (m, 2H, 2''-H, 6''-H), 8.64 (s, 1H, 6-H)

¹³C - NMR 100.6 MHz (CDCl₃): δ = 16.8 (q, CH₃), 19.5 (q, SCH₃), 118.4 (s, CN), 119.2 (d, C-2'', C-6''), 124.6 (d, C-6), 125.4 (d, C-4''), 128.8 (d, C-3'', C-5''), 128.9 (s, C-CN), 131.9 (d, C-3), 135.8, 136.2 (s, C-3a, C-6a), 137.6,

139.1 (s, C-5, C-1''), 147.3 (s, C-2), 151.7 (s, C-4'), 156.2 (s, C-5'),
162.0 (s, C-3')

MS (70 eV), m/z (%): 397, 396, 395 (12, 22, 100) $[M^+]$, 348 (23)

UV/Vis:

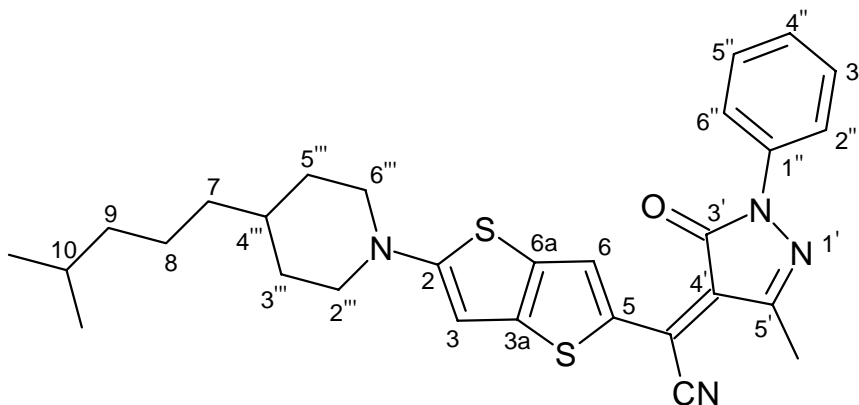
Solvens	$\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ [nm]				$\lambda_{\text{cut-off}}$ [nm]
Cyclohexan	514 (4.484)	348 sh (3.430)	290 sh (3.930)		740
1,4-Dioxan	554 (4.513)	336 (3.532)	294 sh (3.965)		760
Toluol	548 (4.487)	354 sh (3.432)			760
Chloroform	518 (4.485)	502 sh (4.239)	344 sh (3.758)	310 (3.804)	720
DMF	576 (4.562)	492 sh (4.112)	348 (3.509)		770
Acetonitril	506 (4.456)	304 (3.799)	344 (3.532)	292 (4.041)	730
Methanol	570 (4.592)	482 sh (4.071)	344 (3.532)	292 (4.041)	740

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3084, 2923, 2853 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2275 (CN), 1675 (C=O), 1412, 1302

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_2$ (395.51 g/mol)

ber.	C	57.70	H	3.31	N	10.62	S	24.32
gef.	C	57.80	H	3.15	N	10.48	S	24.16

5.2.4 2-(3-Methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1*H*-4-pyrazolyliden)-2-(5-[4-(4-methylpentyl)piperidino]thieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl)-acetonitril (64)



64

65 mg (0.21 mmol) 4-(4-Methylpentyl)-1-thieno[3,2-*b*]thiophen-2-ylpiperidin (**34**, vgl. Kap. 5.4.2) und 50 mg Pyrazolon **59** werden in 10 ml trockenem Pyridin gelöst und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschl. wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, der dunkle ölige Rückstand in 400 ml Methanol aufgenommen und 1.5 h belichtet (TQ 15/30). Die dunkelblaue Lösung wird zur Trockne eingeeengt und das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie gereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat 5/1; $R_f = 0.40$).

Ausbeute: 50 mg (0.01 mmol; 46 %), dunkelblaue Mikrokristalle

Schmp.: 190 °C

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): $\delta = 0.88$ (d, $J = 6.5$ Hz, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 - 1.59 (m, 10H, 4'''-H, 7- bis 10-H, 3'''- H_{ax} , 5'''- H_{ax}), 1.81 - 1.88 (m, 2H, 3'''- H_{eq} , 5'''- H_{eq}), 2.62 (s, 3H, CH_3), 3.10 - 3.20 (m, 2H, 2'''- H_{ax} , 6'''- H_{ax}), 3.69 - 3.77 (m, 2H, 2'''- H_{eq} , 6'''- H_{eq}), 6.15 (s, 1H, 3-H), 7.14 - 7.19 (m, 1H, 4''-H), 7.37 - 7.42 (m, 2H, 3''-H, 5''-H), 7.96 - 8.01 (m, 2H, 2''-H, 6''-H), 8.50 (bs, 1H, 6-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): δ = 16.8 (q, CH_3), 22.5 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 24.2 (t, C-8), 27.9 (d, C-10), 31.5 (t, C-3''', C-5'''), 35.0 (d, C-4'''), 36.2 (t, C-7), 38.9 (t, C-9), 51.1 (t, C-2''', C-6'''), 95.4 (d, C-3), 116.6, 117.0, (s, CN, $\underline{\text{CCN}}$), 119.1 (d, C-2'', C-6''), 124.6 (d, C-4''), 128.7 (d, C-3'', C-5''), 130.1 (s, C-4'), 133.6, 138.5 (s, C-5, C-1''), 147.2 (s, C-3a, C-6a), 159.5, 162.1 (s, C-2, C-5'), 170.4 (s, C-3')

MS (70 eV), m/z (%): 518, 517, 516 (12, 20, 100) [M^+], 307 (25)

UV/Vis:

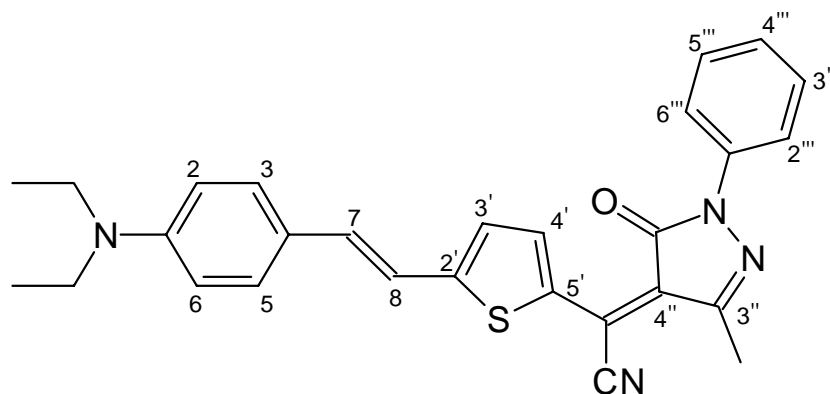
Solvens	$\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon)$ [nm]				$\lambda_{\text{cut-off}}$ [nm]
Cyclohexan	514 (4.484)	348 sh (3.430)	290 sh (3.930)		740
1,4-Dioxan	554 (4.513)	336 (3.532)	294 sh (3.965)		760
Toluol	548 (4.487)	354 sh (3.432)			760
Chloroform	638 (4.730)	370 (3.743)	326 (3.911)		810
DMF	576 (4.562)	492 sh (4.112)	348 (3.509)		770
Acetonitril	656 (4.751)	610 (3.365)	374 (3.711)	326 (3.894)	805
Methanol	570 (4.592)	482 sh (4.071)	344 (3.532)	292 (4.041)	740

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3079, 2926 cm^{-1} (CH), 2222 (CN), 1646, 1596 (C=O, C=N), 1524, 1523, 1509

$\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{OS}_2$ (516.72 g/mol)

ber.	C	67.41	H	6.24	N	10.84	S	12.41
gef.	C	67.15	H	6.12	N	10.92	S	12.48

5.2.5 (5-{(E)-2-[4-(Diethylamino)phenyl]-1-ethenyl}-2-thienyl)(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-4-pyrazolyliden)-methylcyanid (65)



65

1.0 g (3.9 mmol) *N,N*-Diethyl-*N*-{4-[(*E*)-2-(2-thienyl)-1-ethenyl]phenyl}amin^[120] und 0.80 g (3.4 mmol) des Pyrazolons **59** werden in 200 ml Ethanol 1.5 h refluxiert. Die Lösung wird nach dem Abkühlen auf 450 ml verdünnt und durch einen Quarzglasfilter 6 h belichtet (TQ15/30). Die blaugrüne Lösung wird filtriert und der dunkelblaue Feststoff umkristallisiert.

Ausbeute: 250 mg (0.5 mmol; 15 %), rote Kristalle

Schmp.: 205 °C (Ethanol)

¹H - NMR 400 MHz (CDCl₃): δ = 1.21 (t, *J* = 7.0 Hz, CH₂CH₃), 2.65 (s, 3H, CH₃), 3.42 (q, *J* = 7.0 Hz, 4H, CH₂CH₃), 6.63 - 6.68 (AA'XX', 2H, 2/6-H), 7.02 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H, 8-H), 7.18 (d, *J* = 4.5 Hz, 1H, 3'-H), 7.17 - 7.23 (m, 1H, 4'''-H), 7.33 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H, 7-H), 7.38 - 7.46 (m, 4H, 3/5-H, 3'''/5'''-H), 7.93 - 7.98 (m, 2H, 2'''/6'''-H), 8.28 (d, *J* = 4.5 Hz, 1H, 4'-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): δ = 12.6 (q, CH_2CH_3), 16.8 (q, CH_3), 44.5 (t, CH_2), 111.5 (d, C-2/6), 115.1 (d, C-8), 116.1, 117.7 (s, CCN , CN), 119.3 (d, C-2'''/6'''), 125.1, 125.9 (d, C-4', C-4'''), 127.1 (s, C-4''), 128.8, 129.4 (d, C-3/5, C-3'''/5'''), 133.2 (s, C-5'), 136.7 (d, C-7), 137.8 (s, C-1''), 142.9 (d, C-3'), 147.4, 148.9 (s, C-1, C-2'), 160.6, 161.6 (s, C=O , C=N)

MS (70 eV), m/z (%): 468, 467, 466 (10, 32, 100) $[\text{M}^+]$, 451 (60)

UV/Vis:

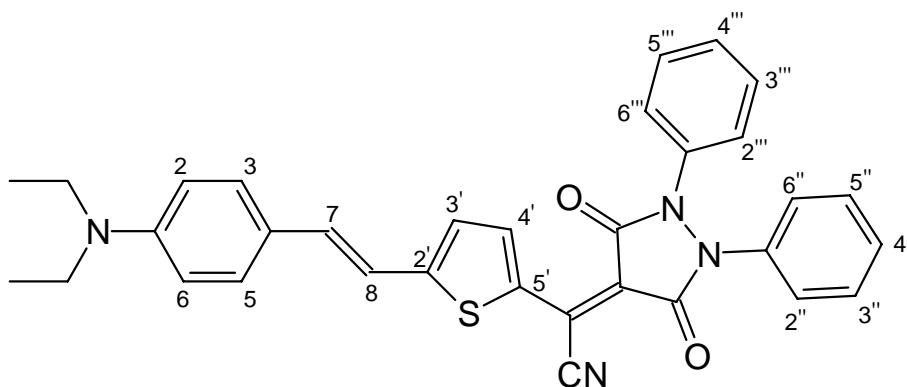
Solvens	$\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon)$ [nm]				$\lambda_{\text{cut-off}}$ [nm]
Cyclohexan	632 (4.654)	400 (4.192)	384 sh (4.148)	326 (4.188)	790
1,4-Dioxan	636 (4.609)	398 (4.144)		328 (4.169)	820
Toluol	644 (4.607)	402 (4.151)		330 (4.160)	820
Chloroform	680 (4.618)	406 (4.157)		334 (4.139)	850
DMF	684 (4.470)	418 (4.232)		326 (4.156)	860
Acetonitril	662 (4.576)	398 (4.168)		328 (4.168)	850
Methanol	672 (4.352)	396 (4.006)		330 (3.971)	880

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3078, 2973 cm^{-1} (CH), 2225 (CN), 1672, 1588 (C=O , C=N), 1520

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{OS}$ (466.60 g/mol)

ber.	C	72.08	H	5.62	N	12.01	S	6.87
gef.	C	72.11	H	5.55	N	12.07	S	7.04

5.2.6 (5- $\{$ (*E*)-2-[4-(Diethylamino)phenyl]-1-ethenyl}-2-thienyl)- (3,5-dioxo-1,2-diphenyltetrahydro-1*H*-4-pyrazolylden)-methylcyanid (82)



82

1.0 g (3.9 mmol) *N,N*-Diethyl-*N*-{4-[(*E*)-2-(2-thienyl)-1-ethenyl]phenyl}amin^[120] werden bei 60 °C in 500 ml Ethanol gelöst und mit 0.80 g (2.5 mmol) 2-(3,5-Dioxo-1,2-diphenyltetrahydro-1*H*-4-pyrazolylden)malononitril (**80**) versetzt. Innerhalb weniger Sekunden entsteht eine nahezu farblose Suspension, die 30 min bei gleicher Temperatur gerührt wird. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck abdestilliert, der farblose Kristallbrei in 450 ml DMF aufgenommen und die Lösung 1.5 h refluxiert. Nach Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer wird der dunkelgrüne ölige Rückstand durch Flash-Chromatographie gereinigt (Dichlormethan; $R_f = 0.40$). Nach Eindampfen aus Dichlormethan/Petrolether werden die dunklen Kristalle umkristallisiert.

Ausbeute: 388 mg (0.71 mmol; 28.5 %), bronzefarbene Kristalle

Schmp.: 225 - 226 °C (Chloroform/Cyclohexan)

¹H - NMR 400 MHz (CDCl₃): δ = 1.21 (t, 6H, CH₃), 3.42 (q, 4H, CH₂), 6.64 - 6.68 (AA'XX', 2H, 2/6-H), 7.02 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H, 8-H), 7.13 - 7.22 (m, 2H, 4''/4'''-H), 7.19 (d, $J = 4.5$ Hz, 3'-H), 7.28 - 7.38 (m, 4H, 3''/5''-H,

3'''/5'''-H), 7.37 (d, $J = 15.8$ Hz, 7-H), 7.40 - 7.47 (m, 6H, 3/5-H, 2''/6''-H, 2'''/6'''-H), 8.44 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H, 4'-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): $\delta = 12.6$ (q, CH_3), 44.6 (t, CH_2), 110.3, 114.5 (s, CN, $\underline{\text{CCN}}$), 111.7 (d, C-2, C-6), 114.9 (d, C-8), 122.2, 122.67 (d, C-2''/6'', C-2'''/6'''), 122.5 (s, C-4), 122.72 (s, C-5'), 126.22, 126.7 (d, C-4'', C-4'''), 126.6 (d, C-4'), 128.7, 128.9 (d, C-3''/5'', C-3'''/5'''), 130.0 (d, C-3/5), 134.5, 136.67, 136.74 (s, C-2', C-1'', C-1'''), 138.5 (d, C-7), 145.1 (d, C-3'), 149.4 (s, $\underline{\text{C}}(\text{CO})_2$), 161.9, 162.4, 163.6 (s, C-1, C=O)

MS (70 eV), m/z (%): 545, 544 (40, 100) [M^+], 529 (86)

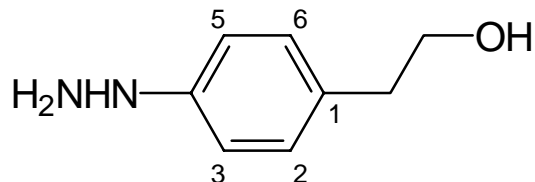
UV/Vis:

Solvens	$\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon)$ [nm]				$\lambda_{\text{cut-off}}$ [nm]
Cyclohexan	632 (4.654)	400 (4.192)	384 sh (4.148)	326 (4.188)	790
1,4-Dioxan	636 (4.609)	398 (4.144)		328 (4.169)	820
Toluol	644 (4.607)	402 (4.151)		330 (4.160)	820
Chloroform	722 (4.667)	442 (3.954)	402 (4.007)	334 (4.024)	900
DMF	684 (4.470)	418 (4.232)		326 (4.156)	860
Acetonitril	662 (4.576)	398 (4.168)		328 (4.168)	850
Ethanol	730 (4.588)	440 (3.921)	398 (4.019)	336 (4.012)	950

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3025, 2969, 2927 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2218 (CN), 1691 (C=O), 1584, 1537, 1519

$\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (544.67 g/mol)

ber.	C	72.77	H	5.18	N	10.29	S	5.89
gef.	C	72.75	H	5.12	N	10.13	S	5.99

5.2.7 2-(4-Hydrazinophenyl)-1-ethanol (83)**83**

5.10 g (37.2 mmol) 4-(2-Aminophenyl)-1-ethanol werden mit 20 ml H₂O und 15 ml 37 %iger Salzsäure versetzt und auf -10 bis -15 °C gekühlt. Dann wird eine Lösung von 2.70 g (39.1 mmol) Natriumnitrit in 15 ml H₂O so zugetropft, daß die Temperatur der Mischung -5 °C nicht überschreitet. Anschließend läßt man 2 h bei -10 °C rühren. Dann wird bei gleicher Temperatur eine auf 0 bis 5 °C gekühlte Lösung von 25.0 g (111 mmol) Zinn(II)-chlorid Dihydrat in 35 ml 37 %iger Salzsäure zur Diazoniumsalzlösung getropft. Nach beendeter Zugabe wird die gelbe Lösung 30 min bei -5 bis -10 °C gerührt und anschl. 24 h bei -30 °C aufbewahrt. Die noch kalte Lösung wird schnell mit 300 ml Natronlauge versetzt. Die trübe Lösung wird anschl. unter kräftigem Rühren auf -10 °C gekühlt und nach 1 h mit ca. 15 ml Dichlormethan versetzt, wobei das Produkt ausflockt. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und umkristallisiert.

Ausbeute: 3.90 g (26 mmol; 70 %), hellgelbe Kristalle

Schmp.: 132 - 133 °C (Ethanol/Benzol 1:1)

¹H - NMR 400 MHz ([D₆]DMSO): δ = 2.61 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H, Ph-CH₂), 3.52 (m, 2H, CH₂-O), 3.85 (bs, 2H, NH₂), 4.55 (t, *J* = 5.9 Hz, 1H, OH), 6.45 (bs, 1H, NH), 6.60 - 7.04 (m, 4H, 2/6-H, 3/5-H)

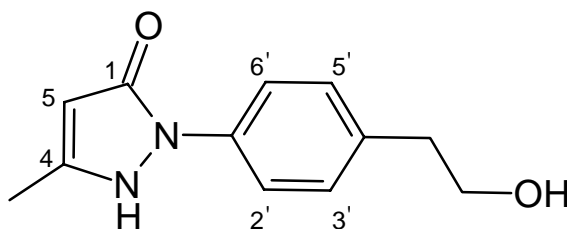
¹³C - NMR 100.6 MHz (CDCl₃): δ = 38.6 (t, Ph-CH₂), 63.0 (t, CH₂-OH), 111.8 (d, C-3/5), 127.6 (s, C-1), 129.1 (d, C-2/6), 151.0 (s, C-4)

MS (70 eV), m/z (%): 153, 152 (9, 100) [M^+]

$C_8H_{12}N_2O$ (152.19 g/mol)

ber.	C	63.13	H	7.95	N	18.41
gef.	C	63.25	H	7.81	N	18.31

5.2.8 1-[4-(2-Hydroxyethyl)phenyl]-3-methyl-4,5-dihydro-1H-4-pyrazolon (87)



87

2.29 g (19.7 mmol) Acetessigsäuremethylester und 3.0 g (19.7 mmol) des Alkohols **83** werden 18 h in 250 ml abs. Ethanol refluxiert. Die gelbe Lösung wird zur Trockne eingengt, das verbleibende gelbe Öl mit wenig Methanol aufgekocht und über Nacht stehen gelassen. Der entstandene farblose Niederschlag wird abfiltriert und umkristallisiert.

Ausbeute: 3.10 g (14.2 mmol; 92 %), farblose Kristalle

Schmp.: 141 °C (Methanol)

1H - NMR 400 MHz ($[D_6]DMSO$): δ = 2.10 (s, 3H, CH_3), 2.72 (t, J = 6.9 Hz, 2H, CH_2CH_2OH), 3.54 - 3.64 (m, 2H, CH_2CH_2OH), 4.65 (bs, 1H, OH), 5.33 (bs, 1H, NH), 7.24 - 7.28 (AA'XX', 2H, 3'/5'-H), 7.55 - 7.59 (AA'XX', 2H, 2'/6'-H), 11.35 (bs, 1H, 5-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 14.2 (q, CH_3), 38.6 (t, Ph-CH_2), 62.3 (t, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 102.3 (d, C-5), 129.3 (d, C-2'/6'/3'/5'), 132.8, 136.1 (s, C-1', 4'), 155.3 (s, C-4), 166.9 (s, C=O)

MS (70 eV), m/z (%): 218 (40) $[\text{M}^+]$, 187 (100)

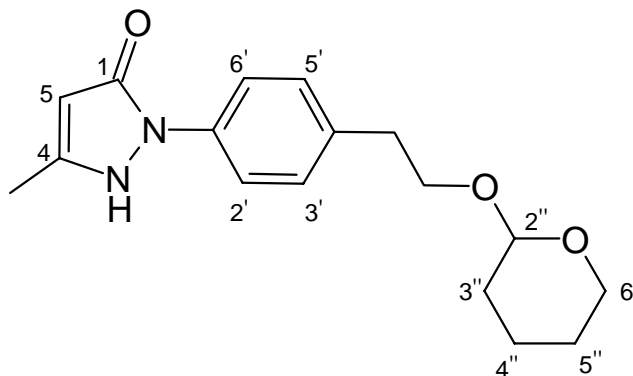
UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\lg \varepsilon) = 248 \text{ nm} (4.260)$, 274 sh (3.781)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3346 \text{ cm}^{-1}$ (OH), 3039, 2935, 2881 (CH), 1616, 1589 (C=O, C=N)

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (218.25 g/mol)

ber.	C	66.04	H	6.47	N	12.84
gef.	C	66.19	H	6.58	N	12.63

5.2.9 3-Methyl-1-{4-[2-(tetrahydro-2H-2-pyranyloxy)ethyl]phenyl}-4,5-dihydro-1H-5-pyrazolon (**88**)



88

0.50 g (2.29 mmol) des Pyrazolons **87** werden in 200 ml trockenem Dichlormethan gelöst und mit ca. 1 ml 3,4-Dihydro-2H-pyran und anschl. mit 300 mg PPTS versetzt. Die hellgelbe Lösung wird 18 h bei RT gerührt. Die resultierende gelbe Lösung wird zur Trockne eingeeengt und das Produkt durch Flash-Chromatographie abgetrennt (Cyclohexan/Ethylacetat 1/1; $R_f = 0.40$).

Ausbeute: 630 mg (2.09 mmol; 91 %), hellgelbes Öl, kristallisiert im Verlauf von mehreren Tagen

Schmp.: 205 °C (Ethanol)

^1H - NMR 400 MHz ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta =$ 1.28 -1.58 (m, 6H, 3''- bis 5''-H), 2.11 (s, 3H, CH_3), 2.68 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.59 (t, 2H, $J = 6.6$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.72 - 3.87 (m, 2H, 6''-H), 4.51 - 4.59 (m, 1H, 2''-H), 5.13 (bs, 1H, NH), 7.22 - 7.26 (AA'XX', 2H, 3'/5'-H), 7.57 - 7.62 (AA'XX', 2H, 2'/6'-H), 11.88 (s, 1H, 5-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta =$ 15.7 (q, CH_3), 21.5, 26.4, 31.2 (t, C-3'' bis C-5''), 36.3 (t, Ph-CH_2), 62.3 (t, C-6''), 70.4 (t, $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{-O}$), 94.1 (d, C-2''), 102.9 (d, C-5), 118.8 (d, C-2'/6'), 129.8 (d, C-3'/5'), 132.7, 135.5 (s, C-1'/4'), 156.1 (s, C-4), 165.1 (s, C=O)

MS (70 eV), m/z (%): 312 (12) $[M^+]$, 228 (100)

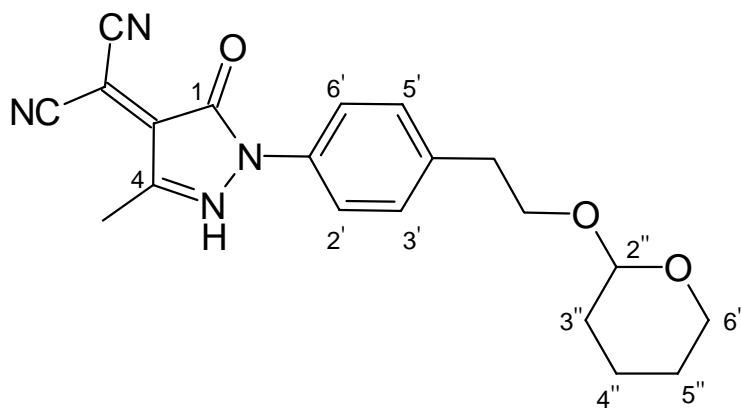
UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 242 \text{ nm} (4.004)$, 265 (3.627)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2952, 2929, 2848 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 1622, 1610 (C=O, C=N), 1511

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$ (302.37 g/mol)

ber.	C	67.53	H	7.33	N	9.26
gef.	C	67.48	H	7.48	N	9.10

5.2.10 2-(3-Methyl-5-oxo-1-{4-[2-(tetrahydro-2H-2-pyranyloxy)ethyl]-phenyl}-4,5-dihydro-1H-4-pyrazolyliden)malononitril (76)



76

600 mg (1.99 mmol) des geschützten Pyrazolons **88** werden in 10 ml Acetonitril gelöst und zu einer Lösung von 384 mg (3.0 mmol) TCNE in 10 ml Acetonitril getropft. Die Mischung wird 1.5 h bei 50 °C gerührt, nach dem Abkühlen filtriert und das Filtrat zur Trockne eingengt. Das dunkel-violette zähe Öl wird getrocknet, überschüssiges TCNE absublimiert und der Rückstand durch Flash-Filtration gereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat 1/1; $R_f = 0.70$). Das so erhaltene teerartige Rohprodukt hat gemäß ^1H -NMR-Analyse eine Reinheit

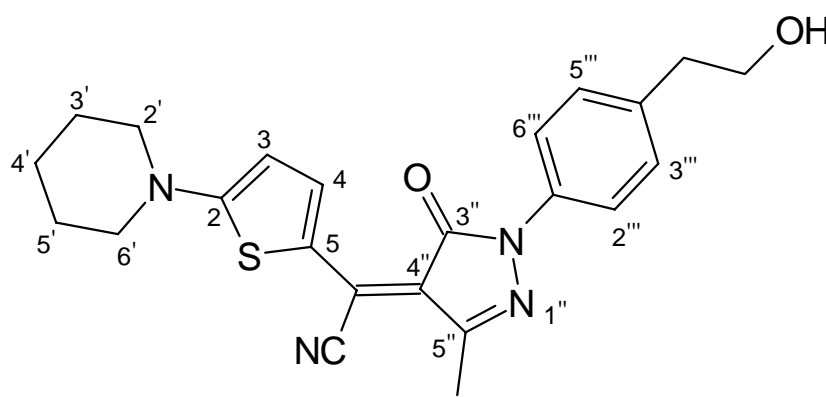
von ca. 80 % und wird in der nachfolgenden Synthesestufe ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Ausbeute: 250 mg (0.5 mmol; 15 %), rote Kristalle

^1H - NMR 400 MHz ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 1.27 - 1.57 (m, 6H, 3''- bis 5''-H), 2.37 (s, 3H, CH_3), 2.67 (t, J = 6.6 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.57 (t, 2H, J = 6.6 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.72 - 3.87 (m, 2H, 6''-H), 4.51 - 4.59 (m, 1H, 2''-H), 7.20 - 7.25 (AA'XX', 2H, 3'/5'-H), 7.54 - 7.61 (AA'XX', 2H, 2'/6'-H)

MS (70 eV), m/z (%): 364 (8) $[\text{M}^+]$, 280 (100)

5.2.11 2-{1-[4-(2-Hydroxyethyl)phenyl]-3-methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-4-pyrazolylden}-2-(5-piperidino-2-thienyl)acetonitril (**77**)



77

In einem Photoreaktor werden 1.38 g (3.80 mmol) Pyrazolon **76** in 200 ml Ethanol gelöst und die Lösung 30 min mit sauerstofffreiem Stickstoff durchströmt. Die dunkelviolette Lösung wird mit 700 mg (4.2 mmol) 1-(2-Thienyl)piperidin^[71] versetzt, wobei sie sich sofort entfärbt. Man belichtet anschließend 5 min (TQ150) und entfernt dann das Lösemittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer. Der teerartige Rückstand wird durch Flash-Filtration gereinigt (Dichlormethan-Cyclohexan/Ethylacetat-Gradient). Der so erhal-

tene geschützte Chromophor wird im Hochvakuum getrocknet und anschl. in 120 ml trockenem Aceton aufgenommen. Die Lösung wird mit ca. 50 ml abs. Ethanol und 100 mg PPTS versetzt und 6 h refluxiert. Nach Entfernen der Lösemittel wird das dunkle ölige Rohprodukt durch Flash-Chromatographie gereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat; Gradient: 1/1 [$R_f = 0.15$] bis 1/5). Das so erhaltene amorphe Produkt kann aus Acetonitril kristallisiert werden.

Ausbeute: 433 mg (1.03 mmol; 27 %), dunkelrote Prismen

Schmp.: 188 °C (Acetonitril)

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): $\delta = 1.60$ (bs, 1H, OH), 1.71 - 1.80 (m, 6H, 3'-H, 4'-H, 5'-H), 2.57 (s, 3H, CH_3), 2.86 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.57 - 3.63 (m, 4H, 2'-H, 6'-H), 3.83 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 6.40 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H, 3-H), 7.22 - 7.26 (AA'XX', 2H, 3'''/5'''-H), 7.83 - 7.88 (AA'XX', 2H, 2'''/6'''-H), 8.15 (bs, 1H, 4-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): $\delta = 16.6$ (q, CH_3), 23.4 (t, C-4'), 25.4 (t, C-3', C-5'), 38.7 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 51.6 (t, C-2', C-6'), 109.3 (d, C-3), 111.7 (s, CCN), 116.4, 116.9 (s, CN, C-4''), 119.8 (d, C-2''', C-6'''), 123.2 (s, C-5), 129.3 (d, C-3''', C-5'''), 134.6 (s, C-4'''), 137.1 (s, C-1'''), 146.6 (d, C-4), 147.4 (s, C-2), 162.6 (s, C-5''), 172.4 (s, C-3'')

MS (70 eV), m/z (%): 422, 421, 420 (8, 26, 100) [M^+], 389 (50)

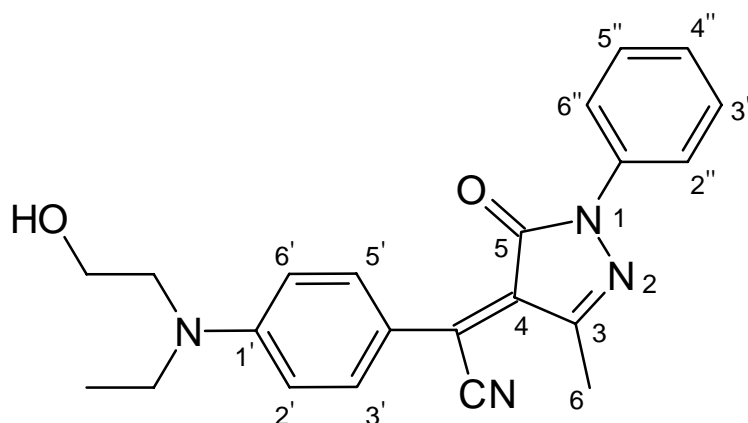
UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 256$ nm (4.297), 294 sh (3.983), 340 (3.527), 564 (4.535)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2930, 2881, 2859$ cm^{-1} (CH), 2221 (CN), 1631, 1559 (C=O, C=N)

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (420.52 g/mol)

ber.	C	65.69	H	5.75	N	13.32	S	7.62
gef.	C	65.67	H	5.71	N	13.23	S	7.51

5.2.12 2-{4-[Ethyl(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}-2-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-4-pyrazolyliden)acetonitril (67)



67

1.0 g (4.24 mmol) Pyrazolon **59**^[88] und 1.32 g (8.0 mmol) 2-(*N*-Ethylanilino)-1-ethanol werden in 200 ml abs. Ethanol gelöst und 2 h refluxiert. Danach wird das Lösemittel abdestilliert, der Rückstand in 150 ml trockenem DMF aufgenommen und 2.5 h refluxiert. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie gereinigt (Dichlormethan/Ethylacetat 4/1; $R_f = 0.45$). Das teerartige Produkt wird bei -30 °C mit wenig Diethylether verrieben und kristallisiert daraufhin.

Ausbeute: 1.03 g (2.76 mmol; 65 %), goldfarbene Kristalle

Schmp.: 54 - 56 °C (Diethylether)

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): $\delta = 1.24$ (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 2.05 (bs, 1H, OH), 2.59 (s, 3H, 6-H), 3.54 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.60 (t, $J = 5.7$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.84 (t, $J = 5.7$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 6.70 - 6.75 (AA'XX', 2H, 2'/6'-H), 7.14 - 7.20 (m, 1H, 4''-H), 7.35 - 7.41 (m, 2H, 3''/5''-H), 7.88 - 7.92 (m, 2H, 2''/6''-H), 8.06 - 8.11 (AA'XX', 2H, 3'/5'-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): δ = 12.1 (q, CH_2CH_3), 16.4 (q, C-6), 46.1 (t, CH_2CH_3), 52.2 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 60.0 (t, CH_2OH), 111.0 (d, C-2', C-6'), 116.9, 118.5 (s, CCN , CN), 119.2 (d, C-2'', C-6''), 124.9 (d, C-4''), 125.2 (s, C-4'), 126.4 (q, C-4), 128.7 (d, C-3'', C-5''), 135.2 (d, C-3', C-5'), 138.0 (s, C-1''), 148.2, 152.9 (s, C-1', C=N), 161.3 (s, C=O)

MS (70 eV), m/z (%): 374 (30) $[\text{M}^+]$, 343 (100)

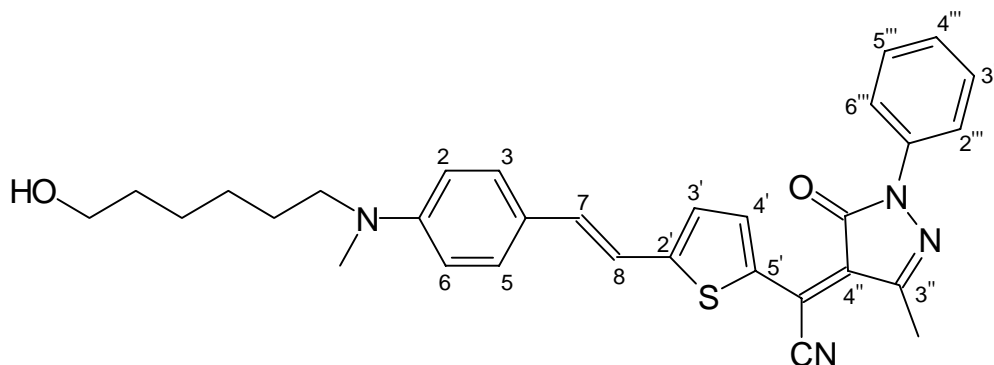
UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 254 \text{ nm} (4.339)$, 534 (4.425)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2963, 2927, 2871 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2219 (CN), 1672, 1607 (C=O, C=N), 1547, 1497

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$ (374.44 g/mol)

ber.	C	70.57	H	5.92	N	14.96
gef.	C	70.07	H	5.94	N	14.92

5.2.13 2-[5-((*E*)-2-{4-[6-Hydroxyhexyl(methyl)amino]phenyl}-1-ethenyl)-2-thienyl]-2-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1*H*-4-pyrazoliden)acetonitril (69)



69

0.33 g (1.05 mmol) 6-{Methyl-4-[(*E*)-2-(2-thienyl)-1-ethenyl]anilino}-1-hexanol^[121] und 0.80 g (3.4 mmol) des Pyrazolons **59**^[88] werden in 200 ml Ethanol 1.5 h refluxiert. Die Lösung wird nach dem Abkühlen in einen Photoreaktor überführt, auf 450 ml verdünnt und durch einen Quarzglasfilter 1 h belichtet (TQ150). Die blaugrüne Lösung wird zur Trockne eingedampft und der dunkelblaue Rückstand durch Flash-Filtration (CH₂Cl₂, R_f = 0.1 und CH₂Cl₂ / Ethylacetat 10:1, R_f = 0.3) und anschließend durch Umkristallisieren gereinigt.

Ausbeute: 170 mg (0.32 mmol; 31 %), dunkelblaue Kristalle

Schmp.: 170 °C (Ethanol)

¹H - NMR 400 MHz (CDCl₃): δ = 1.36 -1.45 (m, 4 H, CH₂), 1.55 -1.65 (m, 5 H, CH₂, OH), 2.63 (s, 3 H, CH₃), 3.00 (s, 3 H, NCH₃), 3.36 (t, *J* = 7.3 Hz, 2 H, NCH₂), 3.65 (t, *J* = 6.5 Hz, 2 H, HOCH₂), 6.63-6.65 (m, AA'XX', 2 H, 2/6-H), 7.00 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H, 7-H), 7.16 (d, *J* = 4.4 Hz, 1 H, 3'-H), 7.18-7.23 (m, 1 H, 4'''-H), 7.31 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H, 8-H), 7.41-7.45 (m, 4 H, 2'''/3'''-H, 5'''/6'''-H), 7.96-7.94 (m, AA'XX', 2 H, 3/5-H), 8.27 (d, *J* = 4.44 Hz, 1 H, 4'-H)

¹³C - NMR 100.6 MHz (CDCl₃): δ = 16.8 (q, CH₃), 25.6, 26.8, 26.9, 32.6, (t, CH₂(CH₂)₄CH₂), 38.3 (q, NCH₃), 52.4 (t, NCH₂), 62.8 (t, HOCH₂),

111.8, 115.4, 119.2, 125.1, 125.9, 128.8, 129.2, 136.5, 142.9 (d, tertiäre C-Atome), 116.1, 117.7, 122.0, 123.3, 133.3, 137.8, 147.4, 150.2 (s, quartäre C-Atome), 160.0, 161.6 (s, C-3'', C=O)

MS (70 eV), m/z (%): 526, 525, 524 (10, 30, 78) [M^+]; 499, 439, 438, 437 (18, 12, 36, 100)

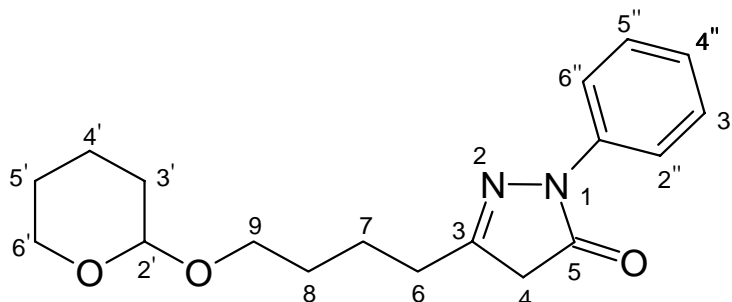
UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 252 \text{ nm} (4.396), 332 (4.152), 354 (4.090), 404 (4.143), 672 (4.589)$.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3425, 3149, 3077, 3068, 2928, 2896, 2858 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2220 (CN), 1672, 1588 (C=O, C=N), 1671, 1589, 1548, 1522, 1500, 1485, 1421, 1399, 1384, 1367, 1315

$\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (524.68 g/mol)

ber.	C	70.97	H	6.15	N	10.68	S	6.11
gef.	C	71.02	H	6.19	N	10.73	S	6.12

5.2.14 1-Phenyl-3-[4-(tetrahydro-2H-2-pyranloxy)butyl]-4,5-dihydro-1H-5-pyrazolon (71)



71

2.0 g (7.7 mmol) 3-Oxo-7-(tetrahydro-2H-2-pyranloxy)heptansäuremethylester^[200] und 0.83 g (7.7 mmol) Phenylhydrazin werden in 50 ml abs. Ethanol gelöst und 2 h refluxiert. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie gereinigt (Diethylether/Petrolether 1/1; R_f = 0.40).

Ausbeute: 2.02 g (6.38 mmol; 85 %), gelbes Öl

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): δ = 1.48 - 1.88 (m, 10H, 7-H, 8-H, 3'- bis 5'-H), 2.54 (t, J = 7.3 Hz, 2H, 6-H), 3.43 (s, 2H, 4-H), 3.41 - 3.54 (m, 2H, 9-H), 3.76 - 3.90 (m, 2H, 6'-H), 4.55 - 4.62 (m, 1H, 2'-H), 7.08 - 7.13 (m, 1H, 4''-H), 7.28 - 7.34 (m, 2H, 3''-H, 5''-H), 7.78 - 7.82 (m, 2H, 2''-H, 6''-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): δ = 19.7 (t, C-4'), 23.3 (t, C-7), 25.4 (t, C-8), 29.2, 30.7, 30.9 (t, C-6, C-3', C-5'), 41.7 (t, C-4), 62.5 (t, C-9), 66.8 (t, C-6'), 99.0 (d, C-2'), 118.8 (d, C-2''/6''), 124.9 (d, C-4''), 128.7 (d, C-3''/5''), 138.1 (s, C-1''), 159.7 (s, C=N), 170.5 (s, C=O)

MS (70 eV), m/z (%): 316 (24) [M^+], 232 (100)

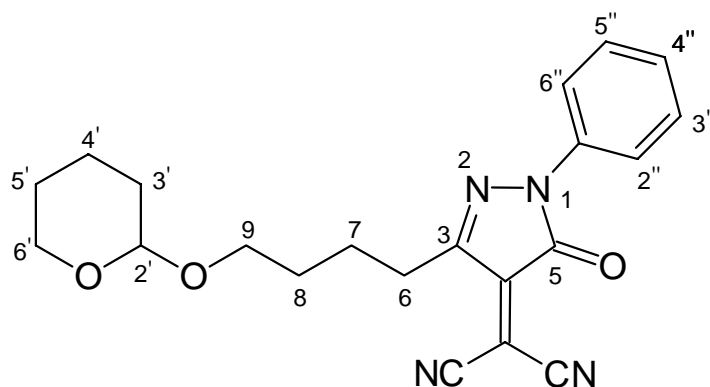
UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 246 \text{ nm} (4.188), 270 (3.737)$

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2958, 2939, 2859 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 1626, 1615 (C=O, C=N), 1566, 1497

C₁₈H₂₄N₂O₃ (316.40 g/mol)

ber.	C	68.33	H	7.65	N	8.85
gef.	C	68.05	H	7.62	N	8.88

5.2.15 2-{5-Oxo-1-phenyl-3-[4-(tetrahydro-2H-2-pyranloxy)butyl]-4,5-dihydro-1H-4-pyrazolyliden}malononitril (**72**)



72

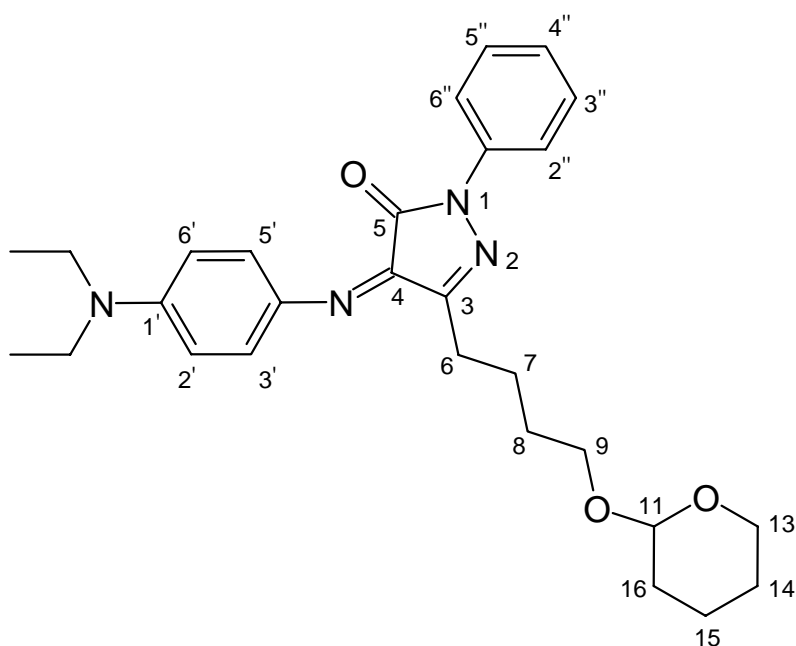
1.0 g (3.16 mmol) **71** und 0.42 g (3.30 mmol) TCNE werden in 100 ml trockenem Acetonitril gemäß der Vorschrift zur Darstellung von **76** (Kap. 5.2.10) umgesetzt und gereinigt (Flash-Filtration: Cyclohexan/Ethylacetat 2/1, $R_f = 0.7$). Das teerartige zersetzliche Produkt hat lt. ¹H-NMR-Analyse eine Reinheit von ca. 75 % und wird ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Ausbeute: 1.03 g (2.76 mmol; 65 %), goldfarbene Kristalle

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): δ = 1.42 -1.85 (m, 10H, 7-H, 8-H, 3'- bis 5'-H), 2.48 (t, J = 7.3 Hz, 2H, 6-H), 3.55 (t, J = 7,1 Hz, 2H, 9-H), 3.77 - 3.90 (m, 2H, 6'-H), 4.55 - 4.62 (m, 1H, 2'-H), 7.08 - 7.12 (m, 1H, 4''-H), 7.27 - 7.33 (m, 2H, 3''-H, 5''-H), 7.79 - 7.82 (m, 2H, 2''-H, 6''-H)

MS (70 eV), m/z (%): 378 (7) [M^+], 294 (100)

5.2.16 4-[[4-(Diethylamino)phenyl]imino]-1-phenyl-3-[4-(tetrahydro-2H-2-pyranloxy)butyl]-4,5-dihydro-1H-5-pyrazolon (89)



89

200 mg (1.12 mmol) *N,N*-Diethyl-4-nitrosoanilin und 275 mg (1.12 mmol) des Pyrazolons **71** werden in 200 ml abs. Ethanol gelöst und 6 h refluxiert. Das Produkt wird durch Flash-Filtration isoliert (1. Dichlormethan; 2. Diethylether/Petrolether 1/2; R_f = 0.3).

Ausbeute: 470 mg (0.99 mmol; 88 %), goldfarbenes teerartiges Produkt

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): $\delta = 1.25$ (t, $J = 7.1$ Hz, 6H, CH_3), 1.47 - 1.93 (m, 10H, 7-H, 8-H, 14- bis 16-H), 2.74 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H, 6-H), 3.43 - 3.53 (m, 6H, CH_2CH_3 , 9-H), 3.78 - 3.92 (m, 2H, 13-H), 4.59 - 4.64 (m, 1H, 11-H), 6.67 - 6.73 (AA'XX', 2H, 2'-/6'-H), 7.14 - 7.20 (m, 1H, 4''-H), 7.37 - 7.44 (m, 2H, 3''-/5''-H), 7.97 - 8.02 (m, 2H, 2''-/6''-H), 8.27 - 8.73 (AA'XX', 2H, 3'-/5'-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): $\delta = 12.7$ (q, CH_3), 19.6 (t, C-15), 23.9 (t, C-7), 25.5 (t, C-8), 26.4, 29.5, 30.7 (t, C-6, C-14, C-16), 45.0 (t, CH_2CH_3), 62.2 (t, C-9), 67.2 (t, C-13), 98.7 (d, C-11), 110.7 (d, C-2', C-6'), 118.8 (d, C-2'', C-6''), 124.6 (d, C-4''), 128.6 (d, C-3'', C-5''), 133.8 (d, C-3', C-5'), 136.0, 138.7, 141.6 (s, C-3, C-4', C-1''), 151.3, 154.1, 154.7 (s, C=O, C-1', C-4)

MS (70 eV), m/z (%): 478, 477, 476 (6, 34, 100) [M^+]

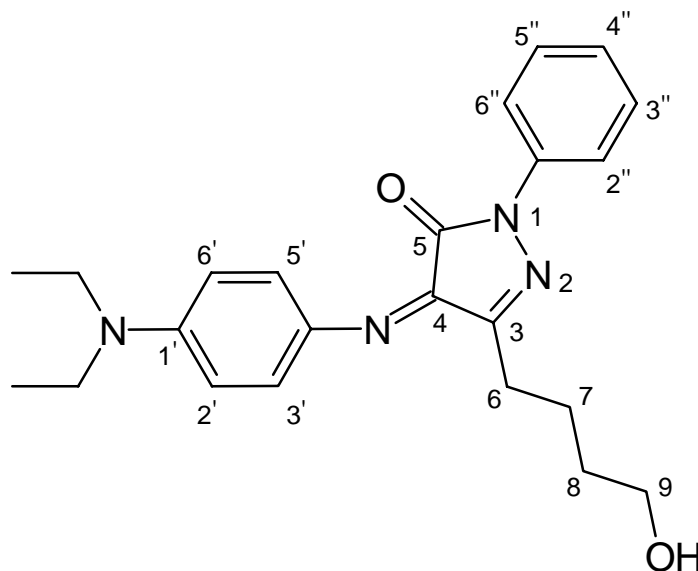
UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 252$ nm (4.296), 294 sh (3.848), 422 sh (3.884), 442 (4.126), 520 (4.506)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3075, 2938, 2869 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 1672, 1618, 1596 (C=O, C=N), 1498

$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_3$ (476.62 g/mol)

ber.	C	70.56	H	7.61	N	11.76
gef.	C	70.32	H	7.60	N	11.58

5.2.17 4-[[4-(Diethylamino)phenyl]imino]-3-(4-hydroxybutyl)-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-5-pyrazolon (75)

**75**

Zur Abspaltung der Schutzgruppe in Verbindung **89** wird wie unter 5.2.11 beschrieben vorgefahren. Das Produkt wird durch Flash-Chromatographie gereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat 1/1; $R_f = 0.35$).

Ansatz:	470 mg (0.99 mmol)	89
	100 ml	Aceton
	50 ml	Ethanol
	100 mg	PPTS

Ausbeute: 263 mg (0.67 mmol; 68 %), goldfarbenes teerartiges Produkt

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): $\delta = 1.24$ (t, $J = 7.1$ Hz, 6H, CH_3), 1.68 - 1.77 (m, 2H, 8-H), 1.83 - 1.93 (m, 2H, 7-H), 1.92 (bs, 1H, OH), 2.74 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, 6-H), 3.48 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H, CH_2CH_3), 3.72 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, 9-H), 6.67 - 6.72 (AA'XX', 2H, 2'-/6'-H), 7.15 - 7.20 (m, 1H, 4''-H), 7.38 - 7.44 (m, 2H, 3''-/5''-H), 7.95 - 8.01 (m, 2H, 2''-/6''-H), 8.27 - 8.33 (AA'XX', 2H, 3'-/5'-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): $\delta =$ 12.7 (q, CH_3), 23.2 (t, C-7), 26.1 (t, C-8), 32.2 (t, C-6), 45.0 (t, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$), 62.5 (t, C-9), 110.9 (d, C-2', C-6'), 118.8 (d, C-2'', C-6''), 124.7 (d, C-4''), 128.7 (d, C-3'', C-5''), 133.9 (d, C-3', C-5'), 136.0, 138.6, 141.2 (s, C-3, C-4', C-1''), 151.4, 154.1, 154.7 (s, C=O, C-1', C-4)

MS (70 eV), m/z (%): 393, 392 (28, 100) [M^+], 377 (60)

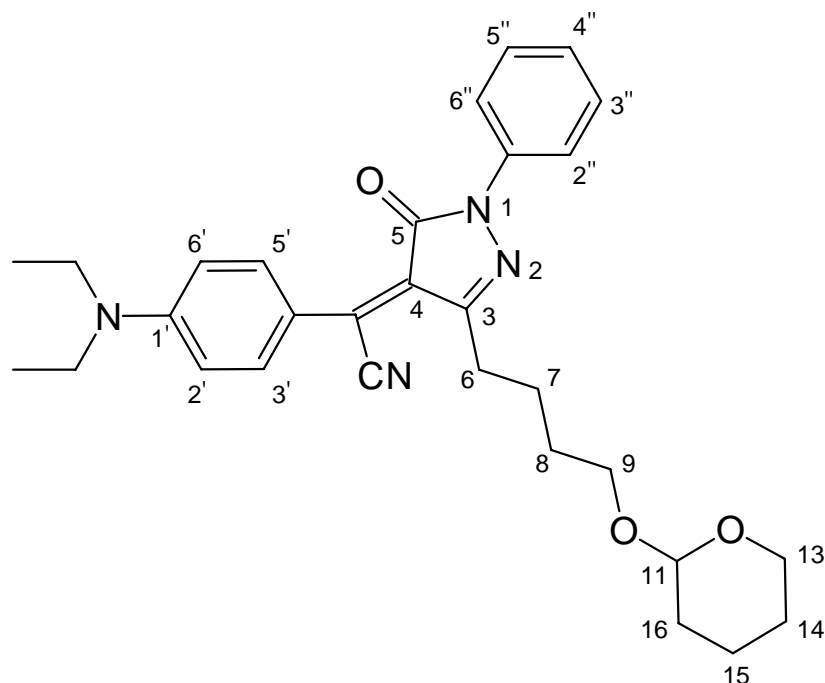
UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \varepsilon) =$ 252 nm (4.280), 292 sh (3.844), 422 sh (3.844), 442 (4.088), 522 (4.491)

IR (KBr): $\tilde{\nu} =$ 3048, 2976, 2955 cm^{-1} (CH), 1679, 1619, 1598 (C=O, C=N), 1519

$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2$ (392.50 g/mol)

ber.	C	70.38	H	7.19	N	14.27
gef.	C	70.42	H	7.18	N	14.14

5.2.18 2-[4-(Diethylamino)phenyl]-2-{5-oxo-1-phenyl-3-[4-(tetrahydro-2H-2-pyranyloxy)butyl]-4,5-dihydro-1H-4-pyrazolyliden}acetonitril (116)



116

200 mg (1.34 mmol) *N,N*-Diethylanilin und 530 mg (1.4 mmol) des Pyrazolons **72** werden in Ethanol gelöst und 45 min bei 60 °C gerührt. Anschließend läßt man abkühlen, überführt die Mischung in einen Photoreaktor und belichtet 3 h (TQ15/30). Die resultierende violette Lösung wird zur Trockne eingengt. Das Produkt wird durch Flash-Chromatographie gereinigt (Methyl-*tert*.-butylether; $R_f = 0.5$).

Ausbeute: 242 mg (0.58 mmol; 34 %), goldfarbenes teerartiges Produkt

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): $\delta = 1.25$ (t, $J = 7.1$ Hz, 6H, CH_3), 1.43 - 1.97 (m, 10H, 7/8-H, 14- bis 16-H), 3.03 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, 6-H), 3.45 - 3.53 (m, 6H, 9-H, CH_2CH_3), 3.76 - 3.91 (m, 2H, 13-H), 4.59 - 4.63 (m, 1H, 11-H), 6.66 - 6.70 (AA'XX', 2H, 2'-/6'-H), 7.13 - 7.20 (m, 1H, 4''-H), 7.34 - 7.41 (m, 2H, 3''-/5''-H), 7.91 - 7.95 (m, 2H, 2''-/6''-H), 8.04 - 8.08 (AA'XX', 2H, 3'-/5'-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): δ = 12.6 (q, CH_3), 19.6 (t, C-15), 24.3 (t, C-7), 25.5, 29.2, 29.3, 30.7 (t, C-6, C-8, C-14, C-16), 45.0 (t, CH_2CH_3), 62.2 (t, C-9), 67.2 (t, C-13), 98.7 (d, C-11), 110.6 (d, C-2', C-6'), 116.9, 118.2, 124.0, 125.9 (s, CCN , CN , C-4, C-4'), 119.1 (d, C-2'', C-6''), 124.7 (s, C-4''), 128.6 (d, C-3'', C-5''), 135.4 (d, C-3', C-5'), 138.3 (s, C-1''), 151.3, 152.5, 161.6 (s, C=O , C-1', C=N)

MS (70 eV), m/z (%): 500 (24) $[\text{M}^+]$, 417, 416, 415 (22, 100, 40)

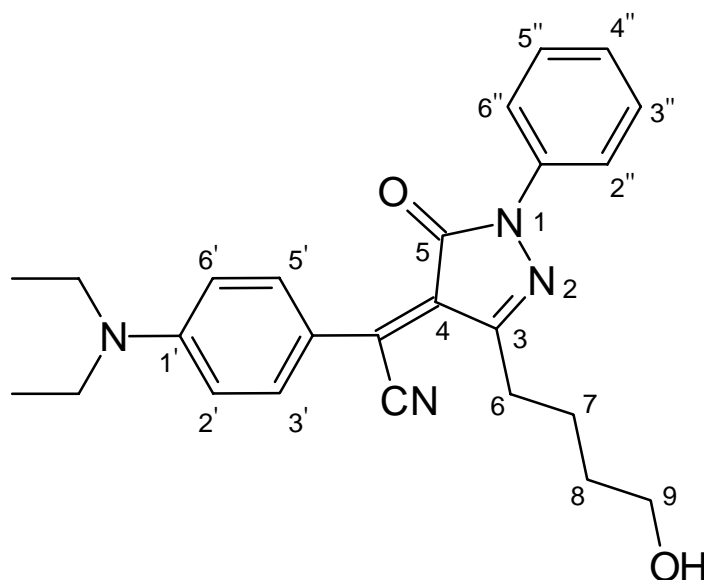
UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 254 \text{ nm} (4.282)$, 300 sh (3.859), 548 (4.371)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3052, 2980, 2868 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2221 (CN), 1681, 1599 (C=O , C=N)

$\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_3$ (500.64 g/mol)

ber.	C	71.97	H	7.25	N	11.19
gef.	C	71.99	H	7.14	N	11.12

5.2.19 2-[4-(Diethylamino)phenyl]-2-[3-(4-hydroxybutyl)-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-4-pyrazolyliden]acetonitril (73)



73

Zur Abspaltung der Schutzgruppe in Verbindung **116** wird wie unter 5.2.11 beschrieben verfahren. Das Produkt wird durch Flash-Chromatographie gereinigt (Methyl-*tert.*-butylether; $R_f = 0.3$).

Ansatz:	180 mg (0.36 mmol)	116
	50 ml	Ethanol
	20 mg	PPTS

Ausbeute: 117 mg (0.28 mmol; 78 %), goldfarbenes teerartiges Produkt

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): $\delta = 1.26$ (t, $J = 7.1$ Hz, 6H, CH_3), 1.72 (s, 1H, OH), 1.74 - 1.82 (m, 2H, 8-H), 1.89 - 1.98 (m, 2H, 7-H), 3.03 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, 6-H), 3.50 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H, CH_2CH_3), 3.74 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, 9-H), 6.66 - 6.71 (AA'XX', 2H, 2'-/6'-H), 7.14 - 7.20 (m, 1H, 4''-H), 7.35 - 7.41 (m,

2H, 3''-/5''-H), 7.89 - 7.94 (m, 2H, 2''-/6''-H), 8.05 - 8.09 (AA'XX', 2H, 3'-/5'-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): δ = 12.6 (q, CH_3), 23.7 (t, C-7), 29.0 (t, C-8), 32.3 (t, C-6), 45.0 (t, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_3}$), 62.2 (t, C-9), 110.7 (d, C-2', C-6'), 117.0, 118.2, 125.9 (s, $\underline{\text{CN}}$, CN, C-4), 119.1 (d, C-2'', C-6''), 123.8 (s, C-4'), 124.8 (d, C-4''), 128.7 (d, C-3'', C-5''), 135.5 (d, C-3', C-5'), 138.2 (s, C-1''), 151.2, 152.6, 161.6 (s, C=O, C-1', C=N)

MS (70 eV), m/z (%): 417, 416, 415 (28, 100, 44) $[\text{M}^+]$, 401 (56)

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 254 \text{ nm} (4.281)$, 302 sh (3.847), 548 (4.365)

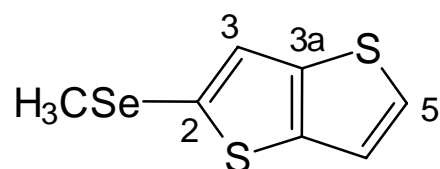
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3062, 2978, 2932, 2874 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2220 (CN), 1683, 1606 (C=O, C=N)

$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2$ (416.52 g/mol)

ber.	C	72.09	H	6.78	N	13.45
gef.	C	72.12	H	6.65	N	13.53

5.3 Synthese der Thieno[3,2-*b*]thiophen-Derivate mit Chalcogen-Donorgruppen

5.3.1 2-(Methylselanyl)thieno[3,2-*b*]thiophen (13)



13

5.0 g (35.7 mmol) Thieno[3,2-*b*]thiophen^[58] in 100 ml trockenem Diethylether werden bei Raumtemperatur mit 24.4 ml (37 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt und anschließend 60 min refluxiert. Die hellgelbe Suspension wird auf 0 °C gekühlt und portionsweise innerhalb von 10 min mit 2.92 g (37 mmol) schwarzem Selen versetzt. Die Mischung wird 1 h bei gleicher Temperatur gerührt, wobei sich ein zäher Niederschlag bildet. Anschließend kühlt man auf -60 °C, pipettiert 5.25 g (37 mmol) Methyljodid hinzu und rührt weitere 30 min bei dieser Temperatur. Man läßt die Mischung auftauen und rührt bei Raumtemperatur über Nacht.

Zur Hydrolyse versetzt man mit 50 ml einer ges. wäßr. Ammoniumchloridlösung und extrahiert dreimal mit Diethylether. Die vereinten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt und das ölige Rohprodukt durch fraktionierende Destillation im Feinvakuum gereinigt.

Das Produkt hat lt. GC-Analyse eine Reinheit von > 97 % und wird in der folgenden Synthese ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

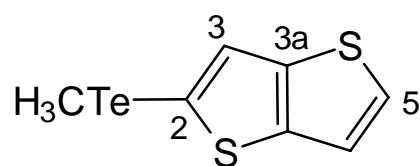
Ausbeute: 5.50 g (23.6 mmol; 66 %), gelbes Öl

Sdp.: 85 - 88 °C/ 0.01 hPa

¹H - NMR 400 MHz (CDCl₃): δ = 2.39 (s, 3 H, CH₃), 7.18 (d, *J* = 5 Hz, 1 H, 6-H), 7.28 (s, 1H, 3-H), 7.35 (d, *J* = 5 Hz, 1 H, 5-H)

MS (70 eV), m/z (%): 236, 235, 234, 233, 232, 231, 230 (27, 10, 100, 6, 48, 16, 17) [M^+]

5.3.2 2-(Methyltellanyl)thieno[3,2-*b*]thiophen (**14**)



14

Unter Verwendung von 5.0 g (35.7 mmol) Thieno[3,2-*b*]thiophen^[58], 24.4 ml (39 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan), 4.7 g (36.5 mmol) Tellur und 5.3 g (37 mmol) Methyljodid wurde **14** analog zur Synthese von **13** (Kap. 5.3.1) dargestellt.

Fraktionierende Destillation im Feinvakuum ergab das Produkt als Öl in 96.5 %iger Reinheit (GC). Eine weitere Aufreinigung war für die folgende Synthese nicht notwendig.

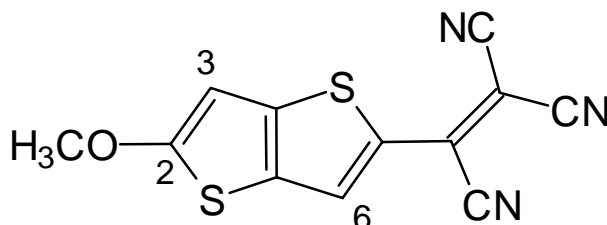
Ausbeute: 7.0 g (24.8 mmol; 69.5 %), rotes Öl

Sdp.: 109 - 114 °C/ 0.01 hPa

¹H - NMR 200 MHz (CDCl₃): δ = 2.21 (s, 3 H, CH₃), 7.20 (d, J = 5 Hz, 1 H, 6-H), 7.43 (d, J = 5 Hz, 1 H, 5-H), 7.51 (s, 1 H, 3-H).

MS (70 eV), m/z (%): 286, 285, 284, 283, 282, 281, 280, 279, 278, 277, 276 (5, 5, 81, 6, 74, 4, 40, 16, 10, 2, 6) [M^+], 269, 268, 267, 265, 264, 263 (40, 3, 39, 21, 8, 5), 140 (100)

5.3.3 2-(5-Methoxythieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl)-1,1,2-ethylen-tricarbonitril (15)



15

1.0 g (5.9 mmol) 2-Methoxythieno[3,2-*b*]thiophen^[197] werden in 15 ml trockenem DMF gelöst und mit 0.9 g (7.0 mmol) TCNE versetzt. Die dunkelrote Lösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in 50 ml Wasser gegossen. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, getrocknet und im Feinvakuum sublimiert (200 °C, 0.01 hPa).

Ausbeute: 1.25 g (4.6 mmol; 78 %), hellrote Kristalle

Schmp.: 264 °C

¹H - NMR 400 MHz ([D₆]DMSO): δ = 4.09 (s, 3H, CH₃), 7.05 (s, 1H, 3-H),
8.45 (s, 1H, 6-H)

MS (70 eV), *m/z* (%): 273, 272, 271 (10, 12, 68) [M⁺], 256 (100), 228 (60)

UV/Vis:

Chloroform: λ_{max}(lg ε) = 502 nm (4.610)

Acetonitril: λ_{max}(lg ε) = 498 nm (4.605)

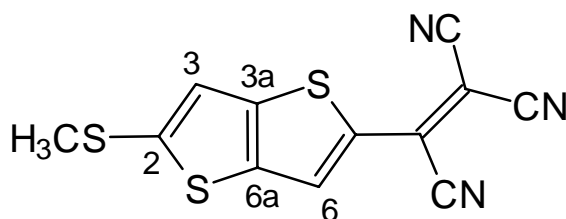
Cut-off [nm] (CHCl₃): 590

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2927, 2888 cm⁻¹ (CH), , 2217 (CN), 1524

C₁₂H₅N₃OS₂ (271.31 g/mol)

ber.	C	53.12	H	1.86	N	15.49	S	23.63
gef.	C	53.13	H	1.82	N	15.52	S	23.48

5.3.4 2-[5-(Methylsulfanyl)thieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl]-1,1,2-ethylenetricarbonitril (**16**)



16

Die Darstellung von **16** erfolgt unter Verwendung von 5.0 g (27 mmol) 2-(Methylsulfanyl)thieno[3,2-*b*]thiophen^[69] und 4.6 g (36 mmol) TCNE analog zur Synthese von **15**. Das Produkt wird durch Sublimation im Feinvakuum gereinigt (170 °C/0.01 hPa).

Ausbeute: 6.95 g (24.2 mmol; 90 %), dunkelblaue Kristalle

Schmp.: 215 °C

¹H - NMR 400 MHz (CDCl₃): δ = 2.71 (s, 3H, CH₃), 7.14 (s, 1H, 3-H), 8.13 (s, 1H, 6-H)

¹³C - NMR 100.6 MHz (DMF): δ = 23.6 (q, CH₃), 86.0 (s, C(CN)₂), 118.9, 119.1, 119.2 (s, CN), 123.8 (d, C-3), 138.5, 139.6 (s, C-6a, 3a), 138.8 (d, C-6), 145.2, 156.2, 163.2 (s, C-5, 2, CCN)

MS (70 eV), *m/z* (%): 289, 288, 287 (18, 22, 100) [M⁺], 272 (66)

UV/Vis:

Chloroform: $\lambda_{\max}(\lg \varepsilon) = 516 \text{ nm (4.606)}$

Acetonitril: $\lambda_{\max}(\lg \varepsilon) = 512 \text{ nm (4.610)}$

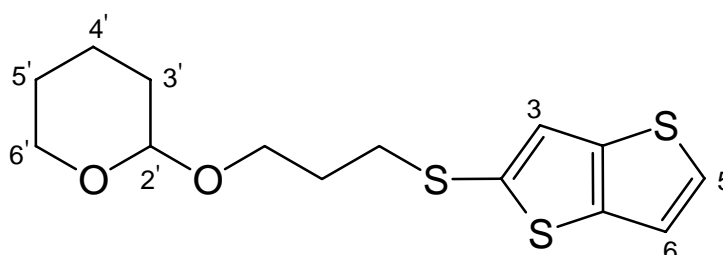
Cut-off [nm] (CHCl_3): 620

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2924 \text{ cm}^{-1} (\text{CH}), 2218 (\text{CN}), 1526$

$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{N}_3\text{S}_3$ (287.37 g/mol)

ber.	C	50.16	H	1.75	N	14.62	S	33.47
gef.	C	50.12	H	1.66	N	14.48	S	33.36

5.3.5 2-[3-(Thieno[3,2-*b*]thiophen-2-ylsulfanyl)propoxy]tetrahydro-2*H*-pyran (**40**)



40

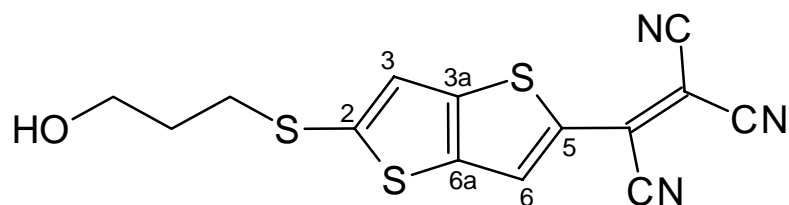
4.1 g (17.8 mmol) 3-(Thieno[3,2-*b*]thiophen-2-ylsulfanyl)-1-propanol^[53] (**40**) und 4.2 g (50 mmol) 3,4-Dihydro-2*H*-pyran werden in 150 ml trockenem Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur mit 1.0 g PPTS versetzt. Die Mischung wird 3 h gerührt, anschl. mit 150 ml Diethylether versetzt und zweimal mit je 80 ml halbgesättigter Kochsalzlösung extrahiert. Nach Trocknung über MgSO_4 werden die Lösemittel und überschüssiges Dihydropyran unter vermindertem Druck entfernt. Das gelbe ölige Produkt hat lt. ^1H - NMR-Analyse eine Reinheit von > 99 % und wird nicht weiter aufgereinigt.

Ausbeute: 5.09 g (16.2 mmol; 91 %), gelbes Öl

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): δ = 1.22 -1.55 (m, 6H, 3'-H bis 5'-H), 1.80 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.87 (t, J = 7 Hz, 2H, SCH_2), 3.33 (t, J = 7 Hz, 2H, OCH_2), 3.62 (m, 2 H, 6'-H), 4.32 (m, 1H, 2'-H), 7.11 (d, J = 5 Hz, 1H, 6-H), 7.28 (s, 1H, 3-H), 7.34 (d, J = 5 Hz, 1H, 5-H)

MS (70 eV), m/z (%): 314 (23) $[\text{M}^+]$, 230 (100)

5.3.6 2-{5-[(Hydroxypropyl)sulfanyl]thieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl}-1,1,2-ethylenetricarbonitril (**42**)



42

3.0 g (9.6 mmol) des geschützten Alkohols **40** und 1.41 g (11 mmol) TCNE werden in 25 ml Pyridin gelöst und 36 h bei Raumtemperatur gerührt. Die abschließend rote Lösung wird zur Trockne eingeeengt und der dunkle Rückstand durch Flash-Chromatographie aufgetrennt (Cyclohexan/Ethylacetat 3/1; R_f = 0.20). Zur Abspaltung der Schutzgruppe wird das so erhaltene Zwischenprodukt in 200 ml Aceton gelöst und mit 40 ml Ethanol und 0.5 g PPTS versetzt, anschließend 3.5 h refluxiert. Die rote Lösung wird zur Trockne eingeeengt und der dunkelrote feste Rückstand durch Flash-Chromatographie (Cyclo-hexan/Ethyl-acetat 1/1; R_f = 0.5) und anschließende Umkristallisation gereinigt.

Ausbeute: 700 mg (2.1 mmol; 22 %), dunkelblaue Kristalle

Schmp.: 183 °C (Ethanol)

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): $\delta = 1.80 - 2.01$ (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.28 - 3.32 (m, 2H, SCH_2), 3.67 - 3.82 (m, 3H, CH_2OH), 7.63 (s, 1H, 3-H), 8.42 (s, 1H, 6-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): $\delta = 33.0$ (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 34.1 (t, SCH_2), 60.4 (t, CH_2OH), 82.5 (s, $\text{C}(\text{CN})_2$), 113.6, 113.7, 114.1 (s, CN), 121.3 (d, C-3), 133.1 (d, C-6), 134.0, 135.2 (s, C-3a, C-6a), 141.1 (s, CCN), 150.7 (s, C-2), 155.4 (s, C-5)

MS (70 eV), m/z (%): 333, 332, 331 (10, 14, 88) [M^+], 275, 274, 273 (16, 18, 100)

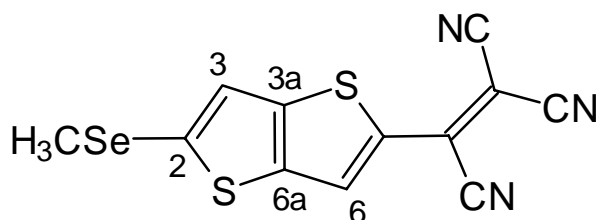
UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 336 \text{ nm}$ (3.650), 518 (4.503)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3097, 2923, 2878, 2872, 2856 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2221 (CN), 1527, 1465

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{OS}_3$ (331.42 g/mol)

ber.	C	50.74	H	2.74	N	12.68	S	29.02
gef.	C	50.90	H	2.64	N	12.59	S	28.82

5.3.7 2-[5-(Methylselanyl)thieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl]-1,1,2-ethylen-tricarbonitril (**17**)

**17**

Die Darstellung von **17** erfolgt unter Verwendung von 0.5 g (2.15 mmol) **13** und 0.51 g (4.0 mmol) TCNE analog zur Synthese von **15** (Kap. 5.3.3). Das Produkt wird durch Flash-Chromatographie (Chloroform, $R_f = 0.40$) und Umkristallisation gereinigt.

Ausbeute: 250 mg (0.75 mmol; 35 %), dunkelblaue Kristalle

Schmp.: 228 °C (Chloroform)

^1H - NMR 400 MHz (DMF): $\delta = 3.51$ (s, 3H, CH_3), 7.80 (s, 1H, 3-H), 8.55 (s, 1H, 6-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (DMF): $\delta = 17.3$ (q, CH_3), 81.9 (s, $\text{C}(\text{CN})_2$), 113.8, 114.0, 114.1 (s, CN), 122.9 (d, C-3), 133.4 (d, C-6), 133.9, 134.8 (s, C-6a, 3a), 142.8, 147.2, 150.9 (s, C-5, 2, CCN)

MS (70 eV), m/z (%): 338, 337, 336, 335, 334, 333, 332, 331 (5, 30, 15, 100, 10, 50, 17, 17) [M^+], 323, 322, 321, 320, 319, 318, 317, 316 (2, 15, 55, 5, 26, 10, 10)

UV/Vis:

Chloroform: $\lambda_{\max}(\lg \varepsilon) = 518 \text{ nm}$ (4.440)

Acetonitril: $\lambda_{\max}(\lg \varepsilon) = 510 \text{ nm}$ (4.481)

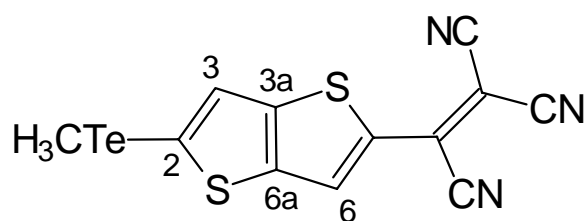
Cut-off [nm] (CHCl_3): 625

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2915 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2209 (CN), 1512

$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{N}_3\text{S}_2\text{Se}$ (334.27 g/mol)

ber.	C	43.12	H	1.51	N	12.57	S	19.18
gef.	C	43.34	H	1.55	N	12.42	S	19.00

5.3.8 2-[5-(Methyltellanyl)thieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl]-1,1,2-ethylen-tricarbonitril (**18**)



18

Die Darstellung von **18** erfolgt unter Verwendung von 1.82 g (6.5 mmol) **14** und 1.0 g (7.8 mmol) TCNE analog zur Synthese von **15**. Es wird vom teerartigen Niederschlag dekantiert und das getrocknete Rohprodukt durch Flash-Chromatographie (Chloroform, $R_f = 0.42$, unter N_2) und anschließender Sublimation im Feinvakuum gereinigt (130 °C/ 0.01 hPa).

Ausbeute: 730 mg (0.19 mmol; 29 %), dunkle Kristalle

Schmp.: 226 °C

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): $\delta = 2.47$ (s, 3H, CH_3), 7.51 (s, 1H, 3-H), 8.16 (s, 1H, 6-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): $\delta = 16.5$ (q, CH_3), 88.2 (s, $\underline{\text{C}}(\text{CN})_2$), 114.2, 114.4, 114.5 (s, CN), 122.8 (d, C-3), 137.8 (d, C-6), 140.2, 141.0 (s, C-3a, 6a), 147.2, 155.1, 158.9 (s, C-2, C-5, $\underline{\text{CCN}}$)

MS (70 eV), m/z (%): 388, 387, 386, 385, 384, 383, 382, 381, 380, 379, 378, 377 (2, 10, 16, 100, 14, 92, 10, 54, 20, 14, 4, 7) [M^+]

UV/Vis:

Chloroform: $\lambda_{\text{max}}(\lg \varepsilon) = 538 \text{ nm}$ (4.31)

Acetonitril: $\lambda_{\text{max}}(\lg \varepsilon) = 518 \text{ nm}$ (4.18)

Cut-off [nm] (CHCl_3): 680

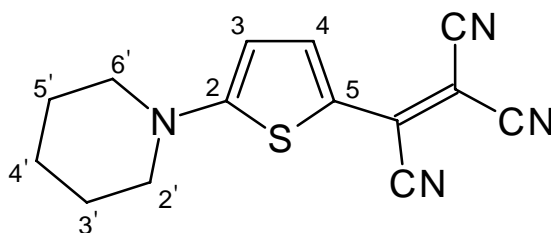
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2930 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2212 (CN)

$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{N}_3\text{S}_2\text{Te}$ (382.91 g/mol)

ber.	C	37.64	H	1.32	N	10.97	S	16.75
gef.	C	37.39	H	1.36	N	10.49	S	17.07

5.4 Synthese der Thieno-Acen-verbrückten Chromophore

5.4.1 2-[(5-Piperidino)-2-thienyl]-1,1,2-ethyltricarbonitril (27)



27

1.51 g (9.0 mmol) 1-(2-Thienyl)piperidin^[71] werden in 125 ml Pyridin gelöst und innerhalb von 30 min unter Eiskühlung sukzessive mit 1.41 g (11 mmol) TCNE versetzt. Man rührt die intensiv rote Lösung 16 h bei Raumtemperatur, gießt in 130 ml Eiswasser und versetzt mit 120 ml Eisessig. Man rührt die Mischung 30 min, wobei ein dunkler Niederschlag entsteht, der abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen und im Feinvakuum getrocknet wird. Durch anschließende fraktionierende Sublimation im Feinvakuum wird überschüssiges TCNE abgetrennt (100 °C/0.01 hPa) und das Produkt in reiner Form erhalten (200 °C/0.01 hPa).

Ausbeute: 1.49 g (5.56 mmol; 62 %), dunkelrote Kristalle

Schmp.: 232 °C (subl.)

¹H - NMR 400 MHz (CDCl₃): δ = 1.75 - 1.85 (m, 6H, 3'-H, 4'-H, 5'-H), 3.58 - 3.64 (m, 4H, 2'-H, 6'-H), 6.35 (d, J = 5.1 Hz, 1H, 3-H), 7.75 (bs, 1H, 4-H)

¹³C - NMR 100.6 MHz (CDCl₃): δ = 23.2 (t, C-4'), 25.4 (t, C-3'/5'), 52.5 (t, C-2'/6'), 96.4 (s, C(CN)₂), 108.3 (d, C-3), 113.4, 115.6, 116.1, 120.5 (CN, CCN), 115.0 (d, C-4), 145.5 (s, C-5), 171.2 (s, C-2)

MS (70 eV), m/z (%): 270, 269, 268, 267 (6, 20, 100, 42) [M⁺], 253 (40)

UV/Vis:

Chloroform: $\lambda_{\max}(\lg \varepsilon) = 284 \text{ nm (3.938), 502 sh (4.544), 528 (4.716)}$

Acetonitril: $\lambda_{\max}(\lg \varepsilon) = 284 \text{ nm (3.668), 474 (3.939), 502 sh (4.318), 528 (4.549)}$

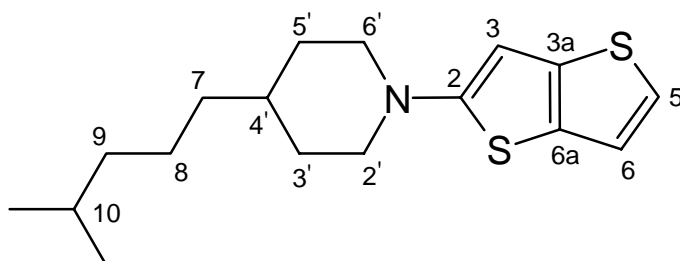
Cut-off [nm] (CHCl_3): 605

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3112, 2958, 2941, 2932 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2202 (CN), 1636, 1625

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$ (268.34 g/mol)

ber.	C	62.67	H	4.51	N	20.88	S	11.95
gef.	C	62.49	H	4.57	N	20.89	S	12.07

5.4.2 4-(4-Methylpentyl)-1-thieno[3,2-*b*]thiophen-2-ylpiperidin (34)



34

3.56 g (20.7 mmol) Thieno[3,2-*b*]thiophen-2-thiol^[79] werden in 160 ml trockenem und entgastem Toluol gelöst und bei Raumtemperatur im Verlauf von 15 min und unter kräftigem Rühren mit dem in 40 ml Toluol gelösten 4-Isopentylpiperidin^[78] versetzt. Es entsteht eine farblose Suspension, die anschließend 3 h refluxiert wird, wobei H_2S -Entwicklung wahrnehmbar ist. Man läßt die entstehende dunkelrote Lösung abkühlen und entfernt das Lösemittel unter vermindertem Druck. Das wachsartig erstarrende dunkelrote Rohprodukt wird durch Flash-Chromatographie gereinigt (Chloroform/Petrolether 1/2; $R_f = 0.35$).

Ausbeute: 3.70 g (12.1 mmol; 59 %), hellgelbe Kristalle

Schmp.: 96 - 99 °C

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): δ = 0.87 (d, J = 6.5 Hz, 6H, CH_3), 1.13 - 1.60 (m, 10H, 3'- H_{ax} , 5'- H_{ax} , 4'-H, 7- bis 10-H), 1.77 (m, 2H, 3'- H_{eq} , 5'- H_{eq}), 2.79 (m, 2H, 2'- H_{ax} , 6'- H_{ax}), 3.53 (m, 2H, 2'- H_{eq} , 6'- H_{eq}), 6.27 (s, 1H, 3-H), 7.00 - 7.08 (AB, 2H, 5-H, 6-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): δ = 22.6 (q, CH_3), 24.4 (t, C-8), 27.9 (d, C-10), 31.7 (t, C-3', C-5'), 35.2 (d, C-4'), 36.6 (t, C-7), 39.1 (t, C-9), 52.2 (t, C-2', C-6'), 97.5 (d, C-3), 119.4 (d, C-6), 121.3 (d, C-5), 127.5, 138.3 (s, C-3a, C-6a), 161.6 (s, C-2)

MS (70 eV), m/z (%): 309, 308, 307 (10, 22, 100) [M^+]

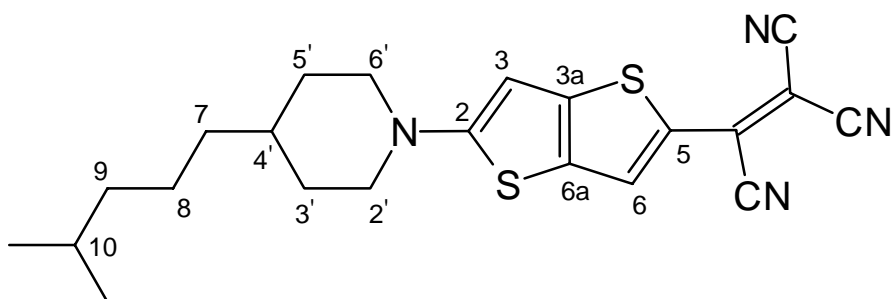
UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \varepsilon)$ = 262 nm (3.919), 308 (4.150)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3084, 2948, 2925, 2867, 2848 cm^{-1} (CH), 1528, 1469

$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NS}_2$ (307.51 g/mol)

ber.	C	66.40	H	8.19	N	4.55	S	20.85
gef.	C	66.47	H	8.11	N	4.66	S	20.44

5.4.3 2-{5-[4-(4-Methylpentyl)piperidino]thieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl}-1,1,2-ethyltricarbonitril (**35**)



35

1.0 g (3,26 mmol) des Amins **34** werden in 60 ml Pyridin gelöst und bei 0 °C mit 512 mg (4.0 mmol) TCNE versetzt. Die blau-grüne Lösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine tiefblaue Lösung entsteht. Man gießt auf 150 ml Wasser und versetzt mit 100 ml Eisessig. Der Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet und das Produkt mittels Flash-Chromatographie isoliert (Chloroform; $R_f = 0.15$).

Ausbeute: 1.01 g (2.48 mmol; 76 %), dunkelblaue Kristalle

Schmp.: 225 °C

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): $\delta = 0.88$ (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.14 - 1.65 (m, 12H, 4'-H, 7- bis 10-H, 3'- H_{ax} , 5'- H_{ax}), 1.88 - 1.96 (m, 2H, 3'- H_{eq} , 5'- H_{eq}), 3.26 - 3.35 (m, 2H, 2'- H_{ax} , 6'- H_{ax}), 3.78 - 3.86 (m, 2H, 2'- H_{eq} , 6'- H_{eq}), 6.24 (s, 1H, 3-H), 7.74 (bs, 1H, 6-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): $\delta = 22.5$ (q, CH_3), 24.2 (t, C-8), 27.9 (d, C-10), 31.5 (t, C-3', C-5'), 34.9 (d, C-4'), 36.1 (t, C-7), 38.9 (t, C-9), 51.4 (t, C-2', C-6'), 77.2 (d, C-3), 96.0 (s, $\text{C}(\text{CN})_2$), 113.9, 114.9, 115.3 (s, CN), 128.3 (d, C-6), 135.8 (s, CCN), 141.4, 142.7, (s, C-3a, C-6a), 157.8 (s, C-5), 171.7 (s, C-2)

MS (70 eV), m/z (%): 408 (100) [M^+], 383 (32)

UV/Vis:

1,4-Dioxan: $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 310 \text{ nm (3.780), 356 (3.636), 582 (4.857)}$

Chloroform: $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 314 \text{ nm (3.482), 362 (3.302), 572 sh (4.427), 604 (4.634)}$

Acetonitril: $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 314 \text{ nm (3.783), 368 (3.537), 584 sh (4.816), 612 (4.936)}$

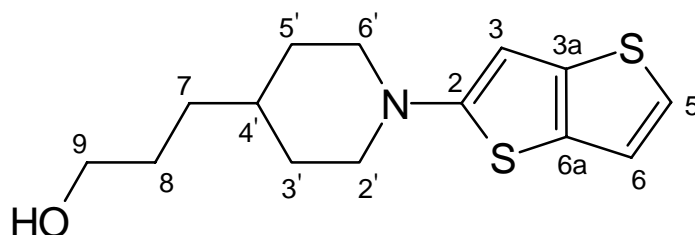
Cut-off [nm] (CHCl_3): 705

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3094, 2946, 2932, 2891 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2211 (CN), 1513, 1482

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}_2$ (408.58 g/mol)

ber.	C	64.67	H	5.92	N	13.71	S	15.69
gef.	C	64.70	H	5.93	N	13.56	S	15.60

5.4.4 3-(1-Thieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl-4-piperidyl)-1-propanol (43)



43

2.17 g (12.6 mmol) Thieno[3,2-*b*]thiophen-2-thiol^[79] werden unter Erwärmung auf ca. 60 °C in *n*-Butanol gelöst. Dann gibt man 1.86 g (13 mmol) 3-(4-Piperidyl)-1-propanol^[198] in einer Portion hinzu und refluxiert den Ansatz 12 h. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck abdestilliert und der rötlich-braune Rückstand durch Flash-Chromatographie (Cyclohexan/Ethylacetat 2/1; $R_f = 0.35$) und nachfolgende Umkristallisation gereinigt.

Ausbeute: 1.40 g (5 mmol; 40 %), farblose Kristalle

Schmp.: 129 - 130 °C (Cyclohexan)

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): δ = 1.32 - 1.45 (m, 5H, 7-H, 8-H, 4'-H), 1.58 - 1.65 (m, 2H, 3'/5'-H_{ax}), 1.68 (bs, 1H, OH), 1.78 - 1.84 (m, 2H, 3'/5'-H_{eq}), 2.75 - 2.85 (m 2H, 2'/6'-H_{ax}), 3.51 - 3.58 (m, 2H, 2'/6'-H_{eq}), 3.63 - 3.68 (m, 2H, 9-H), 6.29 (s, 1H, 3-H), 7.05 - 7.10 (AB, J = 5.1 Hz, 2H, 5-H, 6-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): δ = 9.8, 32.4 (t, C-7, C-8), 31.6 (t, C-3'/5'), 35.1 (d, C-4'), 52.1 (t, C-2'/6'), 63.1 (t, C-9), 97.7 (d, C-3), 119.4, 121.4 (d, C-5, C-6), 127.6, 138.3 (s, C-3a, C-6a), 161.5 (s, C-2)

MS (70 eV), m/z (%): 283, 282, 281, 280 (6, 22, 100, 8) [M^+]

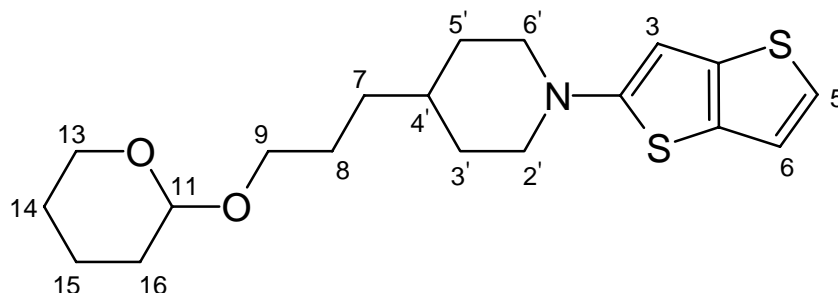
UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon)$ = 262 nm (3.894), 306 (4.121)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3282 cm^{-1} (OH), 2935, 2913, 2844, 2825 (CH), 1525, 1469

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NOS}_2$ (281.43 g/mol)

ber.	C	59.75	H	6.80	N	4.98	S	22.78
gef.	C	59.77	H	6.81	N	5.10	S	22.64

5.4.5 4-[3-(Tetrahydro-2*H*-2-pyranyloxy)propyl]-1-thieno[3,2-*b*]thiophen-2-ylpiperidin (**44**)



44

Die Darstellung von **44** erfolgt unter Verwendung von 100 mg (0.36 mmol) **43**, 1 ml 3,4-Dihydro-2*H*-pyran, 50 mg PPTS und 20 ml Dichlormethan gemäß der Vorschrift zur Darstellung von **40**. Nach beendeter Umsetzung wird die Reaktionsmischung über eine kurze Kieselgelsäule filtriert und das Filtrat zur Trockne eingengt. Das so erhaltene Rohprodukt kann ohne weitere Aufreinigung in der nachfolgenden Synthese verwendet werden.

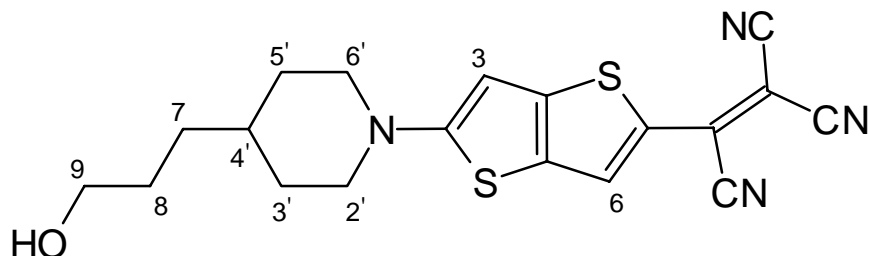
Ausbeute: 126 mg (0.35 mmol; 96 %), dunkelblaue Kristalle

Schmp.: 115 °C (Chloroform)

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): δ = 1.32 - 1.85 (m, 11H, 7-H, 8-H, 4'-H, 14- bis 16-H), 1.58 - 1.64 (m, 2H, 3'/5'- H_{ax}), 1.77 - 1.84 (m, 2H, 3'/5'- H_{eq}), 2.73 - 2.83 (m 2H, 2'/6'- H_{ax}), 3.51 - 3.58 (m, 2H, 2'/6'- H_{eq}), 3.63 - 3.67 (m, 2H, 9-H), 3.77 - 3.91 (m, 2H, 13-H), 4.50 - 4.59 (m, 1H, 11-H), 6.29 (s, 1H, 3-H), 7.05 - 7.10 (AB, J = 5.1 Hz, 2H, 5-H, 6-H)

MS (70 eV), m/z (%): 365 (14) [M^+], 281 (100)

5.4.6 2-{5-[4-(3-Hydroxypropyl)piperidino]thieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl}-1,1,2-ethyltricarbonitril (**45**)



45

132 mg (0.36 mmol) des geschützten Alkohols **44** und 51 mg (0.40 mmol) TCNE werden in 8 ml Pyridin gelöst und bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck abdestilliert und der dunkle Rückstand durch Flash-Filtration (Dichlormethan/Ethylacetat 2/1; $R_f = 0.70$) gereinigt.

Zur Entfernung der Schutzgruppe werden die dunkelblauen Mikrokristalle in 50 ml Aceton gelöst und mit 5 ml Ethanol und 50 mg PPTS versetzt, anschließend 4 h refluxiert. Die Mischung wird zur Trockne eingeeengt und durch Flash-Chromatographie (Dichlormethan/Ethylacetat 1/1; $R_f = 0.25$) und Umkristallisation gereinigt.

Ausbeute: 53 mg (0.14 mmol; 39 %), dunkelblaue Kristalle

Schmp.: 243 - 244 °C (Ethanol)

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): $\delta = 0.80$ (bs, 1H, OH), 1.12 - 1.62 (m, 7H, 7-H, 8-H, 4'-H, 3'-H_{ax}, 5'-H_{ax}), 1.83 - 1.90 (m, 2H, 3'-H_{eq}, 5'-H_{eq}), 3.16 - 3.24 (m, 2H, 2'-H_{ax}, 6'-H_{ax}), 3.60 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H, 9-H), 3.71 - 3.78 (m, 2H, 2'-H_{eq}, 6'-H_{eq}), 6.16 (s, 1H, 3-H), 7.78 (s, 1H, 6-H)

^{13}C - NMR: Löslichkeit zu gering

MS (70 eV), m/z (%): 384, 383, 382 (10, 24, 100) [M^+]

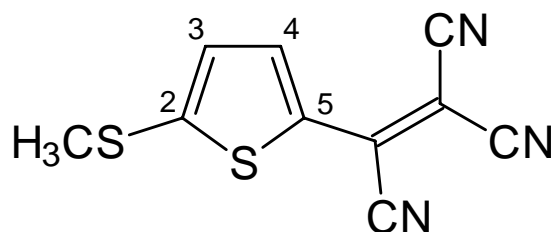
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 314 nm (3.776), 3.66 (3.606), 604 (4.909)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3364 \text{ cm}^{-1}$ (OH), 3091, 2972, 2841 (CH), 2221 (CN), 1518

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{OS}_2$ (382.50 g/mol)

ber.	C	59.66	H	4.74	N	14.65	S	16.76
gef.	C	59.54	H	4.76	N	14.59	S	16.76

5.4.7 2-[5-(Methylsulfanyl)-2-thienyl]-1,1,2-ethylenetricarbonitril (19)



19

5.0 g (38.5 mmol) 2-Methylsulfanylthiophen^[199] werden in 125 ml DMF gelöst und unter Eiskühlung mit 5.12 g (40 mmol) TCNE versetzt. Man rührt die dunkle Lösung 24 h bei Raumtemperatur und gießt in 250 ml Wasser. Der Niederschlag wird abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Durch anschließende fraktionierende Sublimation im Feinvakuum wird überschüssiges TCNE abgetrennt (80 °C/0.01 hPa) und das Produkt in reiner Form erhalten (130 °C/0.01 hPa).

Ausbeute: 4.90 g (21.2 mmol; 55 %), hellrote Mikrokristalle

Schmp.: 140 °C

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): $\delta = 2.71$ (s, 3H, CH_3), 7.05 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, 3-H), 7.92 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, 4-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): δ = 19.2 (q, CH_3), 99.6 (s, $\underline{\text{C}}(\text{CN})_2$), 112.3 (d, C-3),
113.3, 115.8, 116.0, 120.5 (CN, $\underline{\text{C}}\text{CN}$), 125.0 (d, C-4), 135.6 (s, C-5),
169.2 (s, C-2)

MS (70 eV), m/z (%): 233, 232, 231 (10, 14, 100) [M^+]; 218, 217, 216 (9, 12, 85)

UV/Vis:

Chloroform: $\lambda_{\text{max}}(\lg \varepsilon) = 486 \text{ nm}$ (4.550)

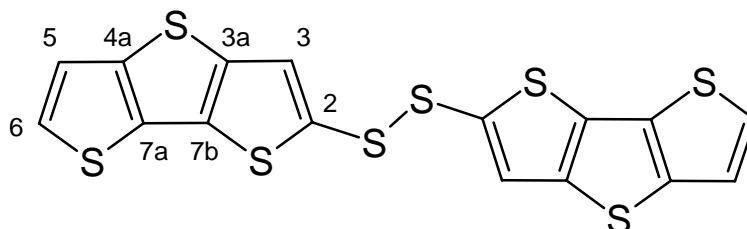
Cut-off [nm] (CHCl_3): 560

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3094, 2951, 2930 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2221 (CN), 1524, 1399

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{N}_3\text{S}_2$ (231.28 g/mol)

ber.	C	51.93	H	2.18	N	18.17	S	27.72
gef.	C	51.93	H	2.10	N	18.17	S	27.72

5.4.8 Didithieno[3,2-*b*:2,3-*d*]thiophen-2-ylidisulfid (36)



36

6.85 g (34.9 mmol) Dithieno[3,2-*b*:2,3-*d*]thiophen^[61] werden in 150 ml trockenem THF gelöst und bei -40 °C innerhalb von 20 min mit 23.75 ml (38 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Die resultierende hellgelbe Suspension wird 1 h bei -20 bis -30 °C gerührt, dann auf -70 °C gekühlt und mit 1.15 g (36 mmol) trockenem Schwefel versetzt. Man rührt 1 h, in deren Verlauf der Ansatz bis auf -10 °C erwärmt wird. Zur Aufarbeitung wird unter kräftigem Rühren mit 150 ml Wasser versetzt, und man trennt anschließend die Phasen. Die wäßrige Phase wird mit 150 ml konz. Salzsäure versetzt, wobei sich ein hellgelber Niederschlag bildet, der sofort in Chloroform aufgenommen und abgetrennt wird. Die Chloroformlösung wird über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels erhält man einen mittelbraunen Feststoff, der unter Luftzutritt in siedendem Toluol gelöst wird. Nach 1 h läßt man erkalten, und das Produkt kristallisiert über Nacht.

Ausbeute: 4.85 g (10.7 mmol; 31 %), dunkelgelbe Kristalle

Schmp.: 182 °C (Toluol)

¹H - NMR 400 MHz (CDCl₃): δ = 7.32 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H, 6-H), 7.40 (s, 2H, 3-H), 7.49 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H, 5-H)

¹³C - NMR Löslichkeit zu gering

MS (70 eV), *m/z* (%): 457, 456, 455, 454 (4, 16, 10, 40) [M⁺], 232, 231, 230, 229, 228 (2, 2, 18, 12, 100)

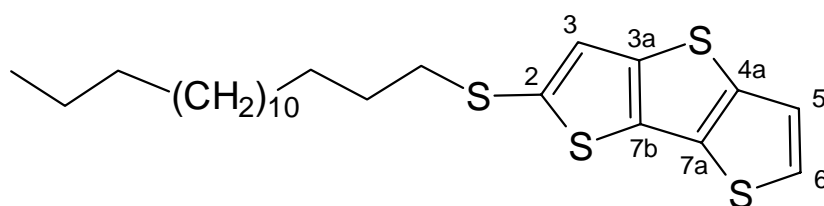
UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 305 \text{ sh (4.110)}, 295 \text{ (4.234)}, 278 \text{ sh (3.995)}$

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3075 \text{ cm}^{-1} \text{ (CH)}, 1495$

C₁₆H₆S₈ (454.70 g/mol)

ber.	C	42.26	H	1.33	S	56.41
gef.	C	42.20	H	1.40	S	56.52

5.4.9 2-(Hexadecylsulfanyl)dithieno[3,2-*b*:2,3-*d*]thiophen (20)



20

Dithieno[3,2-*b*:2,3-*d*]thiophen^[61] wird analog zu Vorschrift 5.4.8 metalliert und mit Schwefel umgesetzt. Anschließend werden 18.3 g (52 mmol) Hexadecyliodid, gelöst in 80 ml THF, innerhalb von 15 min bei Raumtemperatur zugetropft. Der Ansatz wird über Nacht gerührt, mit ges. wäßriger Ammoniumchloridlösung versetzt und mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknung über MgSO₄ wird das Lösemittel entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie gereinigt (Petrolether; R_f = 0.50).

Ausbeute: 10.26 g (22.7 mmol; 65 %), hellgelbe wachsartige Kristalle

Schmp.: 48 °C

¹H - NMR 200 MHz (CDCl₃): $\delta = 0.88 \text{ (t, } J = 7.0 \text{ Hz, 3H, CH}_3\text{)}, 1.21 - 1.50 \text{ (m, 26H, H}_{\text{aliph.}}\text{)}, 1.61 - 1.70 \text{ (m, 2H, SCH}_2\text{CH}_2\text{)}, 2.83 \text{ (t, } J = 7.4 \text{ Hz, 2H, SCH}_2\text{)},$

7.29 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H, 5-H), 7.32 (s, 1H, 3-H), 7.35 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H, 6-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): $\delta =$ 14.1 (q, CH_3), 22.7 (t, CH_2CH_3), 28.4 - 30.0 (t, $\text{C}_{\text{aliph.}}$), 31.6 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 39.7 (t, SCH_2), 121.2 (d, C-3), 125.2, 126.1 (d, C-5, C-6), 131.0, 132.7, 137.8, 140.3, 141.2 (s, C-2, C-3a, C-4a, C-7a, C-7b)

MS (70 eV), m/z (%): 456, 455, 454, 453, 452 (2, 6, 22, 31, 100) [M^+]

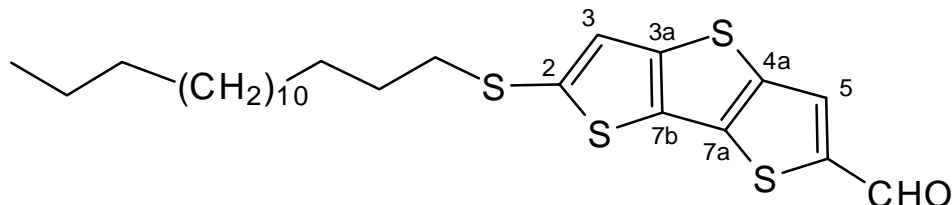
UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \varepsilon) = 292 \text{ sh } (3.954), 305 (4.391)$

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3081, 2945, 2917, 2844 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 1469, 1375

$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{S}_4$ (452.79 g/mol)

ber.	C	63.66	H	8.01	S	28.32
gef.	C	63.92	H	7.88	S	28.08

5.4.10 2-(Hexadecylsulfanyl)dithieno[3,2-*b*:2,3-*d'*]thiophen-2-carbaldehyd (**22**)



22

2.98 g (6.6 mmol) des Thioethers **20** werden in 220 ml Diethylether gelöst und innerhalb von 5 min mit 5.0 ml (8.0 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Die dunkle Lösung wird 1 h refluxiert, anschließend auf -40 °C gekühlt und mit 0.95 g (13 mmol) DMF versetzt. Man läßt bis auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 6 h. Der Ansatz wird mit Wasser hydrolysiert und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknung über MgSO₄ wird das Lösemittel entfernt und das mittelbraune feste Rohprodukt durch Flash-Chromatographie gereinigt (Dichlormethan/Petrolether 2/3; R_f = 0.37).

Ausbeute: 1.0 g (2.1 mmol; 32 %), hellgelbe Kristalle

Schmp.: 80 - 81 °C

¹H - NMR 400 MHz (CDCl₃): δ = 0.87 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 1.22 - 1.32 (m, 24H, H_{aliph.}), 1.35 - 1.45 (m, 2H, SCH₂CH₂CH₂), 1.62 - 1.71 (m, 2H, SCH₂CH₂), 2.90 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, SCH₂), 7.32 (s, 1H, 3-H), 7.93 (s, 1H, 5-H), 9.94 (s, 1H, CHO)

¹³C - NMR 100.6 MHz (CDCl₃): δ = 14.1 (q, CH₃), 22.6 (t, CH₂CH₃), 28.4 - 29.7 (t, C_{aliph.}), 31.9 (t, CH₂CH₂CH₃), 38.9 (t, SCH₂), 125.8 (d, C-3), 130.1 (d, C-5), 132.3, 137.7, 140.7, 141.4, 143.7 (s, C-2, C-4a, C-6, C-7a, C-7b), 144.9 (s, C-3a), 182.8 (s, C=O)

MS (70 eV), *m/z* (%): 484, 483, 482, 481, 480 (2, 6, 23, 32, 100) [M⁺]

UV/Vis:

Chloroform: $\lambda_{\max}(\lg \varepsilon) = 374 \text{ nm (4.447)}$

Acetonitril: $\lambda_{\max}(\lg \varepsilon) = 366 \text{ nm (4.108)}$

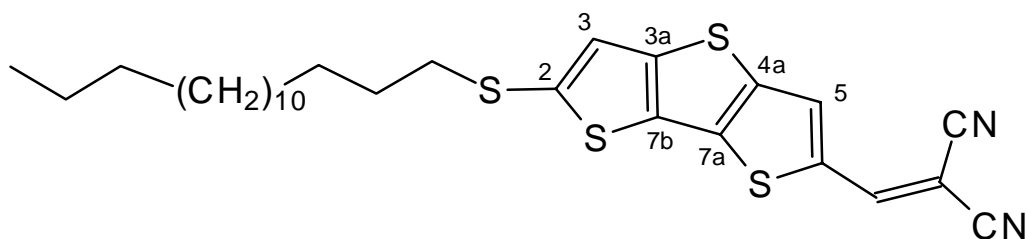
Cut-off [nm] (CHCl_3): 450

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2956, 2875, 2850 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 1664 (C=O), 1471

$\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{OS}_4$ (480.80 g/mol)

ber.	C	62.45	H	7.55	S	26.67
gef.	C	62.65	H	7.54	S	26.60

5.4.11 2-[[6-(Hexadecylsulfanyl)dithieno[3,2-*b*:2,3-*d*]thiophen-2-yl]-methylen}malononitril (**23**)

**23**

500 mg (1.04 mmol) des Aldehyds **22** werden in 125 ml siedendem Ethanol gelöst und mit 300 mg (4.5 mmol) Malononitril und einigen Tropfen Piperidin versetzt. Dabei schlägt die Farbe sofort von gelb nach orange um. Die Lösung wird 20 min refluxiert. Beim Abkühlen kristallisiert das Produkt in Form orangefarbener Kristalle aus und wird durch Flash-Chromatographie (Dichlormethan/Petrolether 1/3; $R_f = 0.08$) und Umkristallisation gereinigt.

Ausbeute: 250 mg (0.47 mmol; 46 %), gelbe Kristalle

Schmp.: 96 - 98 °C (Ethanol)

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): δ = 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 1.23 - 1.32 (m, 24H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$), 1.36 - 1.46 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.62 - 1.73 (m, 2H, SCH_2CH_2), 2.95 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, SCH_2), 7.32 (s, 1H, 3-H), 7.83 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$), 7.92 (s, 1H, 5-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): δ = 14.1 (q, CH_3), 22.6 (t, CH_2CH_3), 28.4 - 29.6 (t, $\text{C}_{\text{aliph.}}$), 31.9 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 38.7 (t, SCH_2), 76.8 (s, $\text{C}(\text{CN})_2$), 113.5, 114.1 (s, CN), 125.1 (d, C-3), 131.4 (d, C-5), 135.1, 138.9, 141.6, 143.1, 144.3, 146.7 (s, C-2, C-3a, C-4a, C-6, C-7a, C-7b), 150.6 (d, $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$)

MS (70 eV), m/z (%): 532, 531, 530, 529, 528 (2, 7, 24, 36, 100) [M^+]

UV/Vis:

Chloroform: $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 314 \text{ nm (4.003), 454 (4.535)}$

Acetonitril: $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 314 \text{ nm (3.875), 324 sh (3.855), 438 (4.078)}$

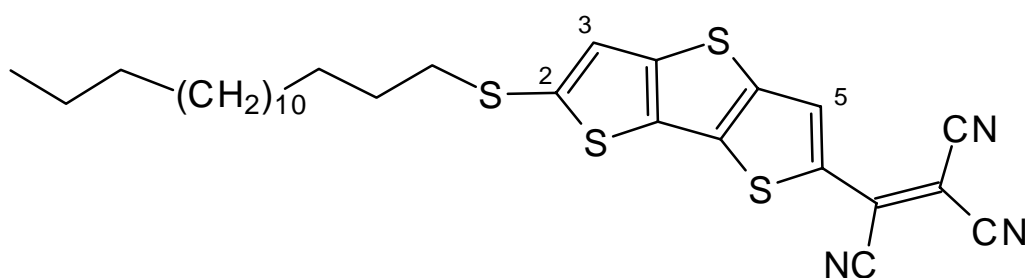
Cut-off [nm] (CHCl_3): 560

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2955, 2918, 2851 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2225 (CN), 1575

$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{S}_4$ (528.85 g/mol)

ber.	C	63.59	H	6.86	N	5.30	S	24.25
gef.	C	63.62	H	7.00	N	5.09	S	24.10

5.4.12 2-[6-(Hexadecylsulfanyl)dithieno[3,2-*b*:2,3-*d*]thiophen-2-yl]-1,1,2-ethylenetricarbonitril (21)



21

2.0 g (4.4 mmol) des Thioethers **20** werden unter Erwärmung auf ca. 60 °C in 25 ml DMF gelöst und innerhalb von 5 min mit 1.0 g (8 mmol) TCNE versetzt, wobei sich die gelbe Lösung nach ca. 10 min dunkelrot verfärbt. Man rührt den Ansatz 24 h bei Raumtemperatur und abschließend 1 h bei 60 °C, gibt auf 200 ml Eiswasser und extrahiert das Produkt mit

Dichlormethan. Nach Trocknung (CaCl_2) wird die organische Phase zur Trockne eingengt und das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie gereinigt (Dichlormethan/Petrolether 1/1; $R_f = 0.40$).

Ausbeute: 244 mg (0.44 mmol; 10 %), dunkelrote Kristalle

Schmp.: 138 °C

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): $\delta = 0.88$ (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 1.22 - 1.34 (m, 24H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$), 1.38 - 1.48 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.67 - 1.77 (m, 2H, SCH_2CH_2), 3.01 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, SCH_2), 7.31 (s, 1H, 3-H), 8.26 (s, 1H, 5-H)

^{13}C - NMR: Löslichkeit zu gering

MS (70 eV), m/z (%): 557, 556, 555, 554, 553 (2, 8, 25, 38, 100) [M^+]

UV/Vis:

Chloroform: $\lambda_{\text{max}}(\lg \varepsilon) = 282$ nm (4.072), 336 (3.775), 526 (4.591)

Acetonitril: $\lambda_{\text{max}}(\lg \varepsilon) = 328$ nm (3.505), 514 (4.175)

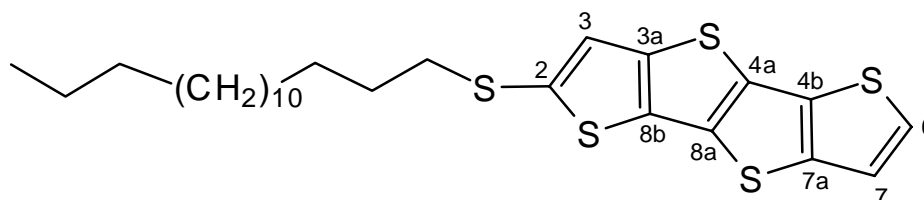
Cut-off [nm] (CHCl_3): 680

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2954, 2918, 2850$ cm^{-1} (CH), 2218 (CN), 1636

$\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{S}_4$ (553.86 g/mol)

ber.	C	62.89	H	6.37	N	7.59	S	23.15
gef.	C	62.47	H	6.44	N	7.57	S	23.08

5.4.13 2-(Hexadecylsulfanyl)thieno[3,2-*b*]thieno[2',3':4,5]thieno[2,3-*d*]-thiophen (25)



25

1.20 g (4.8 mmol) Thieno[3,2-*b*]thieno[2',3':4,5]thieno[2,3-*d*]thiophen^[62] werden in 150 ml THF gelöst und innerhalb von 10 min mit 3.25 ml (5.2 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Die resultierende hellbraune Suspension wird 1 h auf 35 °C erwärmt und anschließend bei 0 °C mit 167 mg (5.2 mmol) Schwefel versetzt. Man rührt die dunkelrote Lösung 90 min bei Raumtemperatur und tropft dann 2.04 g (5.8 mmol) Hexadecyliodid, gelöst in 20 ml THF, hinzu. Nach 12stündigem Rühren bei Raumtemperatur versetzt man mit ges. wässriger Ammoniumchloridlösung und extrahiert mit Diethylether. Die Etherphase wird mit ges. Kochsalzlösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels wird das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie gereinigt (Petrolether; R_f = 0.50).

Ausbeute: 1.48 g (2.9 mmol; 61 %), hellgelbe wachsartige Kristalle

Schmp.: 88 °C

¹H - NMR 400 MHz (CDCl₃): δ = 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 1.21 - 1.32 (m, 24H, H_{aliph.}), 1.34 - 1.44 (m, 2H, SCH₂CH₂CH₂), 1.61 - 1.70 (m, 2H, SCH₂CH₂), 2.84 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, SCH₂), 7.29 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H, 7-H), 7.34 (s, 1H, 3-H), 7.36 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H, 6-H)

¹³C - NMR 100.6 MHz (CDCl₃): δ = 14.1 (q, CH₃), 22.7 (t, CH₂CH₃), 28.4 - 30.0 (t, C_{aliph.}), 31.9 (t, CH₂CH₂CH₃), 39.4 (t, SCH₂), 120.7 (d, C-3), 126.2, 127.1

(d, C-6, C-7), 131.7, 132.4, 132.7, 134.3, 135.9, 138.8, 140.4 (s, C-2, C-3a, C-4a, c-7a, C-8a, C-8b)

MS (70 eV), m/z (%): 512, 511, 510, 509, 508 (4, 8, 28, 34, 100) $[M^+]$

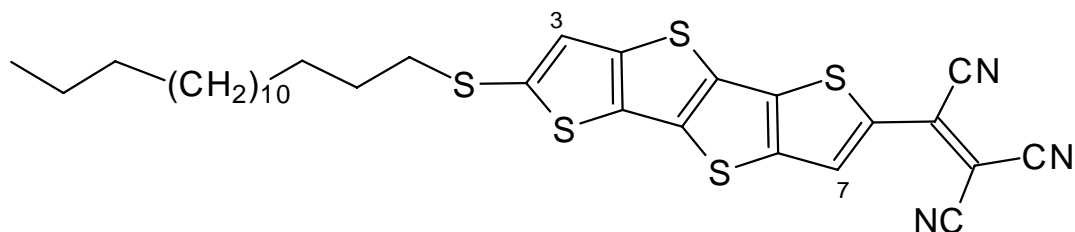
UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 294 \text{ sh (3.954), 308 sh (4.249), 318 (4.391), 336 (4.489)}$

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3083, 2955, 2917, 2849 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 1469, 1372

$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{S}_5$ (508.87 g/mol)

ber.	C	61.37	H	7.13	S	31.50
gef.	C	61.22	H	7.07	S	31.55

5.4.14 2-(Hexadecylsulfanyl)thieno[3,2-*b*]thieno[2',3':4,5]thieno[2,3-*d*]-thiophen-2-yl]-1,1,2-ethyltricarbonitril (26)



26

1.48 g (2.9 mmol) des Thioethers **25** werden bei ca. 40 °C in 80 ml Pyridin gelöst und bei dieser Temperatur mit 512 mg (4 mmol) TCNE versetzt. Nach 15 min hat sich eine tiefrote Lösung gebildet, die 20 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 2 h auf 65 °C erwärmt wird. Zur Aufarbeitung gibt man auf 200 ml Eiswasser, versetzt mit 100 ml Eisessig und rührt 30 min. Die Mischung wird mit Chloroform extrahiert, das Extrakt mit Wasser gewaschen und mit CaCl_2 getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels wird über-

schüssiges TCNE vom Rohprodukt absublimiert (100 °C/0.01 hPa) und letzteres durch Flash-Chromatographie gereinigt (Dichlormethan/Petrolether 2/3; $R_f = 0.30$)

Ausbeute: 240 mg (0.4 mmol; 14 %), dunkle Kristalle

Schmp.: 150 °C

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): $\delta = 0.88$ (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 1.22 - 1.34 (m, 24H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$), 1.38 - 1.47 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.65 - 1.74 (m, 2H, SCH_2CH_2), 2.96 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, SCH_2), 7.36 (s, 1H, 3-H), 8.29 (s, 1H, 7-H)

^{13}C - NMR: Löslichkeit zu gering

MS (70 eV), m/z (%): 614, 613, 612, 611, 610, 609 (1, 4, 10, 30, 40, 100) [M^+]

UV/Vis:

Chloroform: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 296$ nm (4.086), 318 (3.910), 354 (3.891), 558 (4.702)

Acetonitril: $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 294$ nm (4.001), 314 (3.885), 538 (4.684)

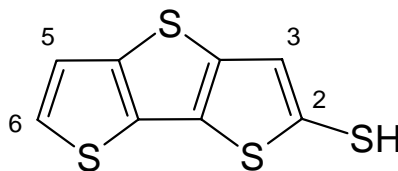
Cut-off [nm] (CHCl_3): 720

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2916, 2852 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2220 (CN), 1524, 1472

$\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{S}_5$ (609.94 g/mol)

ber.	C	61.05	H	5.78	N	6.89	S	26.28
gef.	C	60.80	H	6.05	N	6.41	S	25.61

5.4.15 Dithieno[3,2-*b*:2,3-*d*]thiophen-2-thiol (**37**)

**37**

2.5 g (5.5 mmol) des Disulfids **36** werden in 200 ml trockenem THF gelöst und innerhalb 1 h bei Raumtemperatur zu einer Suspension von 3.0 g (79 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 150 ml trockenem THF getropft. Man refluxiert 4 h und versetzt anschließend unter Eiskühlung mit entgastem Wasser, bis keine H₂-Entwicklung mehr auftritt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt unter N₂-Schutzgas mit entgastem Lösemittel:

Die Mischung wird mit 300 ml Dichlormethan versetzt und mit 37%iger Salzsäure angesäuert. Der hellgelbe Niederschlag wird sofort durch Schütteln in die organische Phase überführt. Diese wird abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels erhält man einen hellgelben Feststoff, der lt. GC-Analyse das Produkt in 96%iger Reinheit darstellt. Aufgrund der hohen Oxidationsempfindlichkeit wird das so erhaltene Thiol in der nachfolgenden Synthese ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

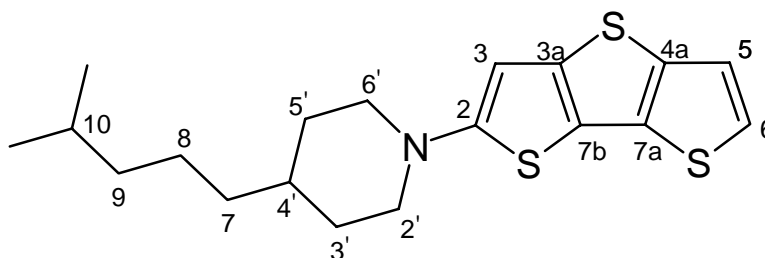
Ausbeute: 250 mg (0.75 mmol; 35 %), farblose Kristalle

Schmp.: 228 °C (Chloroform)

¹H - NMR 400 MHz (CDCl₃): δ = 3.75 (s, 1H, SH), 7.28 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H, 6-H), 7.42 (s, 1H, 3-H), 7.50 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H, 5-H)

MS (70 eV), *m/z* (%): 232, 231, 230, 229, 228 (2, 2, 18, 12, 100) [M⁺]

5.4.16 1-Dithieno[3,2-*b*: 2,3-*d*]thiophen-2-yl-4-(4-methylpentyl)piperidin (38)

**38**

1.99 g (8.7 mmol) des Thiols **37** werden mit 1.69 g (10 mmol) 4-Isopentylpiperidin^[78] gemäß der Vorschrift zur Darstellung von **34** umgesetzt, wobei die Reaktionsdauer auf 6 h verlängert wird.

Die Aufarbeitung erfolgt durch zweifache Flash-Chromatographie (Dichlormethan/Petrol-ether 1/4; $R_f = 0.25$)

Ausbeute: 1.05 g (2.89 mmol; 33 %), hellgelbe Kristalle

Schmp.: 165 - 168 °C

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): $\delta = 0.88$ (d, $J = 6.7$ Hz, 6H, CH_3), 1.13 - 1.60 (m, 10H, 3'- H_{ax} , 5'- H_{ax} , 4'-H, 7- bis 10-H), 1.79 (m, 2H, 3'- H_{eq} , 5'- H_{eq}), 2.83 (m, 2H, 2'- H_{ax} , 6'- H_{ax}), 3.55 (m, 2H, 2'- H_{eq} , 6'- H_{eq}), 6.29 (s, 1H, 3-H), 7.00 - 7.08 (AB, 2H, 5-H, 6-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): $\delta = 22.6$ (q, CH_3), 24.4 (t, C-8), 27.9 (d, C-10), 31.6 (t, C-3', C-5'), 35.2 (d, C-4'), 36.5 (t, C-7), 39.1 (t, C-9), 52.2 (t, C-2', C-6') 98.5 (d, C-3), 120.5 (d, C-6), 122.9 (d, C-5), 118.9, 131.8.5, 137.2, 140.7 (s, C-3a, C-4a, C-7a, C-7b), (160.6 (s, C-2)

MS (70 eV), m/z (%): 366, 365, 364, 363 (4, 20, 26, 100) [M^+]

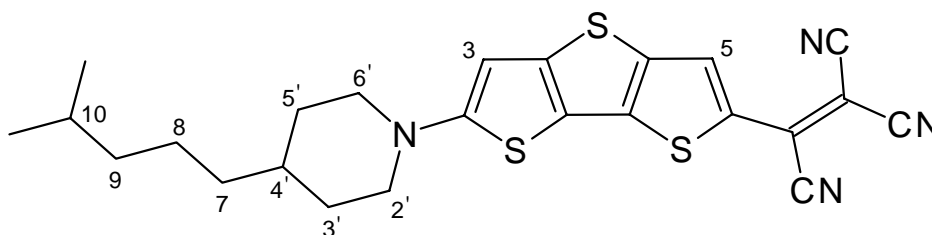
UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 242 \text{ nm} (3.765), 288 (4.030), 336 (4.272)$

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3101, 2962, 2945, 2863 \text{ cm}^{-1} (\text{CH}), 1524, 1457$

$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NS}_3$ (363.59 g/mol)

ber.	C	62.76	H	6.93	N	3.85	S	26.45
gef.	C	62.47	H	6.89	N	3.57	S	27.04

5.4.17 2-{6-[4-(4-Methylpentyl)piperidino]dithieno[3,2-*b*:2,3-*d*]thiophen-2-yl}-1,1,2-ethyltricarbonitril (**39**)



39

1.0 g (2.75 mmol) Amin **38** werden in 180 ml Pyridin gelöst und bei Raumtemperatur mit 512 mg (4.0 mmol) TCNE versetzt. Nach ca. 2 h ist eine tiefblaue Lösung entstanden, die weitere 34 h gerührt wird. Zur Aufarbeitung wird das Lösemittel abdestilliert und der dunkelgrüne feste Rückstand durch Flash-Chromatographie gereinigt (Chloroform; $R_f = 0.50$).

Ausbeute: 755 mg (1.63 mmol; 59 %), dunkelblaue Kristalle

Schmp.: 302 °C (unter Zersetzung)

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): $\delta = 0.89$ (d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 6H, CH_3), 1.14 - 1.63 (m, 10H, 4'-H, 7- bis 10-H, 3'- H_{ax} , 5'- H_{ax}), 1.85 - 1.92 (m, 2H, 3'- H_{eq} , 5'- H_{eq}), 3.14

- 3.24 (m, 2H, 2'-H_{ax}, 6'-H_{ax}), 3.71 - 3.79 (m, 2H, 2'-H_{eq}, 6'-H_{eq}), 6.28 (s, 1H, 3-H), 7.92 (bs, 1H, 5-H)

¹³C - NMR: Löslichkeit zu gering

MS (70 eV), *m/z* (%): 467, 466, 465, 464 (4, 14, 26, 100) [M⁺]

UV/Vis:

Chloroform: $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 268 \text{ nm (4.044), 346 (4.008), 398 (3.773), 672 (4.856)}$

Acetonitril: $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 266 \text{ nm (3.952), 346 (3.969), 402 (3.711), 666 (4.820)}$

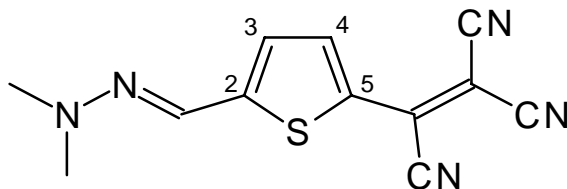
Cut-off [nm] (CHCl₃): 800

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3101, 2924, 2853 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2207 (CN), 1513, 1492

C₂₄H₂₄N₄S₃ (464.66 g/mol)

ber.	C	62.04	H	5.21	N	12.06	S	20.07
gef.	C	62.04	H	5.33	N	12.06	S	20.72

5.4.18 2-(5-[[*E*]-2,2-Dimethylhydrazono]methyl)-2-thienyl)-1,1,2-ethylenetricarbonitril (46)

**46**

1.0 g (6.5 mmol) 2-Thiophencarbaldehyd-2,2-dimethylhydrazon^[82] werden in 100 ml Pyridin gelöst und bei Raumtemperatur innerhalb von 10 min portionsweise mit 1.02 g TCNE versetzt. Die anfangs dunkle Lösung färbt sich innerhalb von 20 min tiefblau. Man rührt 24 h bei Raumtemperatur und entfernt anschließend das Lösemittel unter vermindertem Druck. Der dunkelgrüne kristalline Rückstand wird durch Flash-Chromatographie gereinigt (Chloroform; $R_f = 0.45$).

Ausbeute: 1.28 g (5 mmol; 77 %), rote Kristalle

Schmp.: 202 °C

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): $\delta = 3.24$ (s, 6H, CH_3), 7.05 (d, $J = 4.4$ Hz, 3-H), 7.16 (s, 1H, $\text{HC}=\text{N}$), 7.90 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H, 4-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): $\delta = 42.9$ (q, CH_3), 99.3 (s, $\underline{\text{C}}(\text{CN})_2$), 113.06, 113.11, 113.17 (s, CN), 120.3 (d, C-4), 124.7 (d, C-3), 130.7, 131.4 (s, $\underline{\underline{\text{C}}}\text{CN}$, C-2), 141.7 (d, $\text{C}=\text{N}$), 159.9 (s, C-5)

MS (70 eV), m/z (%): 257, 256, 255, 254 (6, 18, 100, 24) [M^+], 240 (20)

UV/Vis:

Chloroform: $\lambda_{\max}(\lg \varepsilon) = 316 \text{ nm (4.147), 376 (3.243), 576 (4.670)}$

Acetonitril: $\lambda_{\max}(\lg \varepsilon) = 314 \text{ nm (4.134), 380 (3.520), 578 (4.596)}$

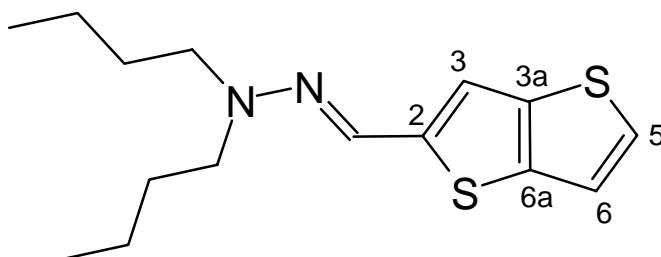
Cut-off [nm] (CHCl_3): 690

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3093, 2921, 2858 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2210 (CN), 1509, 1442

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_5\text{S}$ (255.30 g/mol)

ber.	C	56.46	H	3.55	N	27.43	S	12.56
gef.	C	56.45	H	3.50	N	27.27	S	12.58

5.4.19 Thieno[3,2-*b*]thiophen-2-carbaldehyd-2,2-dibutylhydrazon (47)



47

1.0 g (5.95 mmol) Thieno[3,2-*b*]thiophen-2-carbaldehyd^[84] werden in 50 ml abs. Ethanol gelöst und bei Raumtemperatur mit 0.86 g (6.0 mmol) 1,1-Dibutylhydrazin^[83] und 2 Tropfen Eisessig versetzt. Die gelbe Lösung wird 1 h refluxiert, dann entfernt man das Löse-
mittel unter vermindertem Druck und reinigt das ölige Rohprodukt durch Flash-
Chromatographie (Dichlormethan/Petrolether 1/2; $R_f = 0.65$).

Ausbeute: 1.52 g (5.17 mmol; 87 %), gelbes Öl

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): $\delta = 0.96$ (t, $J = 7.3$ Hz, 6H, CH_3), 1.32 - 1.44 (m, 4H, CH_2CH_3), 1.55 - 1.63 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.27 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H, N- CH_2), 6.96 (s, 1H, 3-H), 7.15 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, 6-H), 7.25 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, 5-H), 7.35 (s, 1H, $\text{HC}=\text{N}$)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): $\delta = 13.9$ (q, CH_3), 20.3 (t, CH_2CH_3), 29.0 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 53.2 (t, N- CH_2), 114.9, 119.7, 123.4 (d, C-3, C-5, C-6), 125.8 (d, C=N), 137.2, 139.2 (s, C-3a, C-6a), 146.5 (s, C-2)

MS (70 eV), m/z (%): 294 (40) $[\text{M}^+]$, 251 (100)

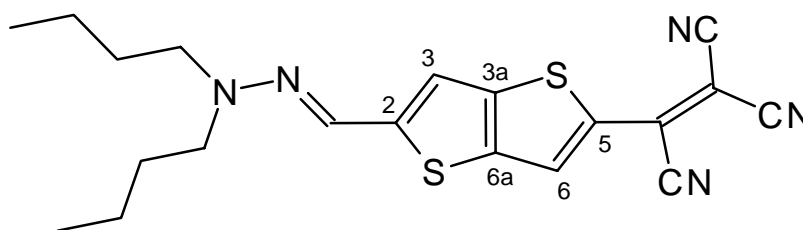
UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 304$ nm (3.906), 352 (4.456)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3081, 2957, 2930, 2870$ cm^{-1} (CH), 1558, 1463, 1365

C₁₅H₂₂N₂S₂ (294.47 g/mol)

ber.	C	61.18	H	7.53	N	9.51	S	21.77
gef.	C	61.25	H	7.47	N	9.39	S	22.01

5.4.20 2-(5-[(*E*)-2,2-Dibutylhydrazono]methyl)thieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl)-1,1,2-ethyltricarbonitril (**48**)



48

310 mg (1.05 mmol) des Hydrazons **47** werden in 40 ml Pyridin gelöst und mit 200 mg (1.56 mmol) TCNE versetzt. Die blaugrüne Lösung wird 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend entfernt man das Lösemittel unter vermindertem Druck und reinigt das dunkelgrüne metallisch schimmernde Rohprodukt mittels Flash-Chromatographie (Chloroform, $R_f = 0.40$).

Ausbeute: 309 mg (0.78 mmol; 74 %), tannengrüne Kristallnadeln

Schmp.: 192 °C

¹H - NMR 400 MHz (CDCl₃): δ = 0.99 (t, J = 7.3 Hz, 6H, CH₃), 1.34 - 1.45 (m, 4H, CH₂CH₃), 1.60 - 1.70 (m, 4H, CH₂CH₂CH₃), 3.45 (t, J = 7.5 Hz, 4H, NCH₂), 6.99 (s, 1H, 3-H), 7.27 (s, 1H, HC=N), 8.00 (s, 1H, 6-H)

¹³C - NMR 100.6 MHz (CDCl₃): δ = 13.8 (q, CH₃), 20.2 (t, CH₂CH₃), 28.9 (t, CH₂CH₂CH₃), 54.0 (t, N-CH₂), 99.1 (s, C(CN)₂), 113.1, 113.2, 113.4 (s,

CN), 113.7 (d, C-3), 119.6 (d, C-6), 130.6, 131.1 (s, C-3a, C-6a), 134.4 (d, HC=N), 139.1 (s, $\underline{\text{C}}\text{CN}$), 152.7 (s, C-2), 160.6 (s, C-5)

MS (70 eV), m/z (%): 397, 396, 395 (4, 8, 32) [M^+], 354, 353, 352 (10, 18, 100)

UV/Vis:

Solvens	$\lambda_{\text{max}}(\lg \varepsilon)$ [nm]					
Cyclohexan	252	344	384	406	560 sh	588
	(3.937)	(3.927)	(3.976)	(3.938)	(4.658)	(4.866)
1,4-Dioxan	252	348	388	410		588
	(3.961)	(3.910)	(3.967)	(3.429)		(4.734)
Toluol	288	352	392	420		600
	(3.727)	(3.934)	(3.884)	(3.938)		(4.755)
Chloroform	242	356	402	418		630
	(3.950)	(3.856)	(3.953)	(3.949)		(4.806)
CH_3CN			354	404		622
			(3.833)	(3.948)		(4.721)
Aceton			354	404		618
			(3.844)	(3.957)		(4.728)

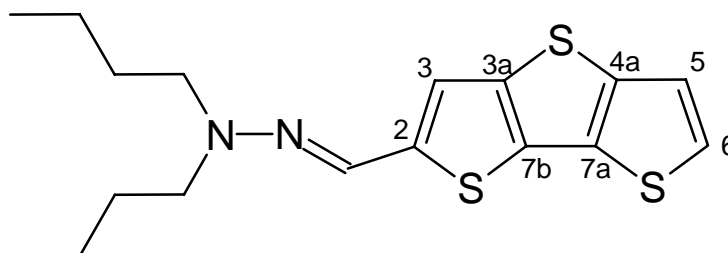
Cut-off [nm] (CHCl_3): 770

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3090, 2961, 2932, 2872 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2214 (CN), 1517, 1456

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{S}_2$ (395.54 g/mol)

ber.	C	60.73	H	5.35	N	17.71	S	16.21
gef.	C	60.77	H	5.34	N	17.60	S	16.17

5.4.21 Dithieno[3,2-*b*:2,3-*d*]thiophen-2-carbaldehyd-2,2-dibutylhydrazon (49)



49

800 mg (3.57 mmol) Dithieno[3,2-*b*:2,3-*d*]thiophen-2-carbaldehyd^[61] und 576 mg (4.0 mmol) 1,1-Dibutylhydrazin werden gemäß der Vorschrift zur Darstellung von **47** kondensiert. Das ölige Rohprodukt wird durch Flash-Chromatographie (Dichlormethan / Petrolether 1/2; $R_f = 0.75$) gereinigt.

Ausbeute: 1.0 g (2.9 mmol; 81 %), gelbes Öl

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): $\delta = 0.95$ (t, $J = 7.3$ Hz, 6H, CH_3), 1.32 - 1.44 (m, 4H, CH_2CH_3), 1.55 - 1.64 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.28 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H, N-CH_2), 7.03 (s, 1H, 3-H), 7.24 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H, 5-H), 7.30 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H, 6-H), 7.35 (s, 1H, HC=N)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): $\delta = 13.9$ (q, CH_3), 20.3 (t, CH_2CH_3), 26.9 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 53.3 (t, N-CH_2), 115.9 (d, C-3), 120.6, 122.8 (d, C-5, C-6), 125.2 (d, C=N), 128.5, 131.5 (s, C-3a, C-7b), 140.6, 141.3 (s, C-4a, C-7a), 145.4 (s, C-2)

MS (70 eV), m/z (%): 350 (60) [M^+], 307 (100)

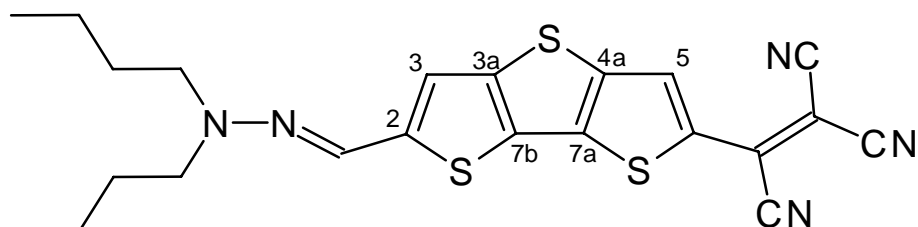
UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 286$ nm (3.836), 306 (3.921), 316 (3.968), 372 (4.515), 384 sh (4.468)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3082, 2928, 2869 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 1556, 1465

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_3$ (350.56 g/mol)

ber.	C	58.25	H	6.33	N	7.99	S	27.44
gef.	C	58.09	H	6.42	N	7.77	S	26.41

5.4.22 2-(6-[(*E*)-2,2-Dibutylhydrazono]methyl)dithieno[3,2-*b*:2,3-*d*]-thiophen-2-yl)-1,1,2-ethylentricarbonitril (50)



50

1.25 g (3.6 mmol) des Hydrazons **49** werden mit 460 mg (3.6 mmol) TCNE gemäß der Vorschrift zur Darstellung von **48** umgesetzt und durch Flash-Chromatographie gereinigt (Dichlormethan/Petrolether 1/2; $R_f = 0.25$).

Ausbeute: 600 mg (1.33 mmol; 37 %), dunkle Kristalle

Schmp.: 230 °C

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): $\delta = 0.99$ (t, $J = 7.3$ Hz, 6H, CH_3), 1.36 - 1.46 (m, 4H, CH_2CH_3), 1.62 - 1.71 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.44 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H, NCH_2), 7.01 (s, 1H, 3-H), 7.28 (s, 1H, $\text{HC}=\text{N}$), 7.91 (s, 1H, 5-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): $\delta = 13.8$ (q, CH_3), 20.2 (t, CH_2CH_3), 29.0 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 53.8 (t, NCH_2), 99.0 (s, $\text{C}(\text{CN})_2$), 113.00, 113.04, 113.21

(s, CN), 115.0 (d, C-3), 119.4 (d, C-5), 127.4, 130.1, 133.5, 142.0, 142.6
 (s, CCN, C-3a, C-4a, C-7a, C-7b), 131.9 (d, HC=N), 152.3 (s, C-2), 156.1
 (s, C-6)

MS (70 eV), m/z (%): 453, 452, 451 (8, 14, 44) [M^+], 410, 409, 408 (14, 24, 100)

UV/Vis:

Solvens	λ_{\max} (lg ϵ) [nm]						
Cyclohexan	292	368	412	446	472	596 sh	626
	(4.036)	(4.226)	(4.051)	(4.070)	(4.132)	(4.554)	(4.676)
Toluol	292	372	412				630
	(3.996)	(4.253)	(3.981)				(4.685)
Chloroform	296	332	378	426			672
	(4.000)	(3.963)	(4.211)	(4.039)			(4.704)
CH ₃ CN	294	374	418				642
	(3.973)	(4.204)	(4.028)				(4.637)
Methanol	294	340 sh	370	466			636
	(3.863)	(3.959)	(4.081)	(4.006)			(4.435)

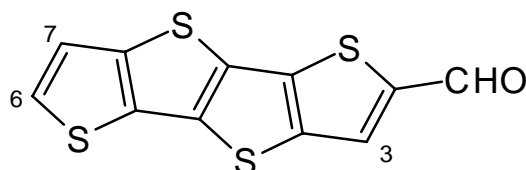
Cut-off [nm] (CHCl₃): 830

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3085, 2956, 2871 cm⁻¹ (CH), 2215 (CN), 1532, 1517

C₂₂H₂₁N₅S₃ (451.62 g/mol)

ber.	C	58.51	H	4.69	N	15.51	S	21.30
gef.	C	58.52	H	4.69	N	15.30	S	21.30

5.4.23 Thieno[3,2-*b*]thieno[2',3':4,5]thieno[2,3-*d*]thiophen-2-carbaldehyd (51)



51

400 mg (1.59 mmol) Thieno-[3,2-*b*]thieno[2',3':4,5]thieno[2,3-*d*]thiophen^[62] werden unter leichter Erwärmung in 50 ml DMF gelöst und mit 280 mg (1.80 mmol) POCl₃ versetzt. Der Ansatz wird 45 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 3 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die orangefarbene Suspension auf 300 ml Eiswasser gegeben und die Mischung über Nacht gerührt. Man extrahiert zweimal mit je 150 ml Dichlormethan, trennt die organische Phase ab und engt die Lösung bis zur Trockne ein. Der mittelbraune feste Rückstand wird 2 h im Feinvakuum bei ca. 60 °C getrocknet und abschließend durch Flash-Chromatographie gereinigt (Dichlormethan/Petrolether 1/1; R_f = 0.30).

Ausbeute: 300 mg (1.07 mmol; 67 %), zitronengelbe Mikrokristalle

Schmp.: 293 °C (unter Zersetzung)

¹H - NMR 400 MHz (CDCl₃): δ = 7.37 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H, 7-H), 7.51 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H, 6-H), 7.99 (s, 1H, 3-H), 9.97 (s, 1H, CHO)

¹³C - NMR: Löslichkeit zu gering

MS (70 eV), *m/z* (%): 282, 281, 280, 279 (18, 20, 100, 40) [M⁺], 251 (34)

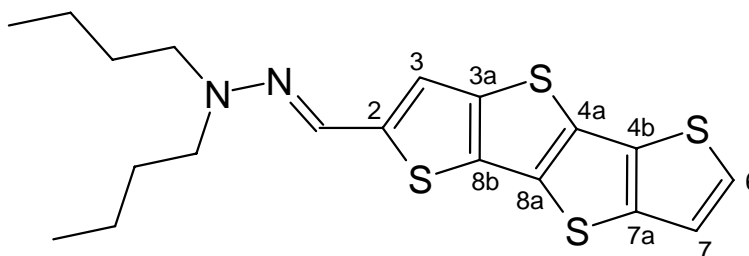
UV/Vis (CHCl₃): λ_{max}(lg ε) = 252 nm (3.820), 386 (4.570)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3075 cm⁻¹ (CH), 1653 (C=O), 1495

$C_{11}H_4OS_4$ (280.39 g/mol)

ber.	C	47.12	H	1.44	S	45.74
gef.	C	47.14	H	1.43	S	45.71

5.4.24 Thieno[3,2-*b*]thieno[2',3':4,5]thieno[2,3-*d*]thiophen-2-carb- aldehyd-2,2-dibutylhydrazon (52)



52

280 mg (1.0 mmol) des Aldehyds **51** werden in 180 ml Thiophen suspendiert und mit 20 ml abs. Ethanol und 2 Tropfen Eisessig versetzt. Man erhitzt den Ansatz unter Rückfluß, wobei sich eine goldgelbe Lösung bildet. Nach 2.5 h läßt man abkühlen, entfernt das Lösemittel unter vermindertem Druck und reinigt das mittelbraune feste Rohprodukt durch Flash-Chromatographie (Dichlormethan/Petrolether 1/3; $R_f = 0.30$).

Ausbeute: 461 mg (0.88 mmol; 88 %), zitronengelbe Kristallnadeln

Schmp.: 144 °C

1H - NMR 400 MHz ($CDCl_3$): $\delta = 0.96$ (t, $J = 7.3$ Hz, 6H, CH_3), 1.32 - 1.43 (m, 4H, CH_2CH_3), 1.55 - 1.64 (m, 4H, $CH_2CH_2CH_3$), 3.28 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H, N- CH_2), 7.03 (s, 1H, 3-H), 7.27 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H, 7-H), 7.31 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H, 6-H), 7.33 (s, 1H, HC=N)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): δ = 13.9 (q, CH_3), 20.3 (t, CH_2CH_3), 29.0 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 53.3 (t, N- CH_2), 115.8, 120.7, 122.7, 125.4 (d, C-3, C-6, C-7, $\text{CH}=\text{N}$), 129.5, 131.4, 131.9, 133.4, 139.9, 140.0 (s, C-3a, C-4a, C-4b, C-7a, C-8a, C-8b), 145.7 (s, C-2)

MS (70 eV), m/z (%): 408, 407, 406 (16, 18, 78) $[\text{M}^+]$, 365, 364, 363, (22, 24, 100)

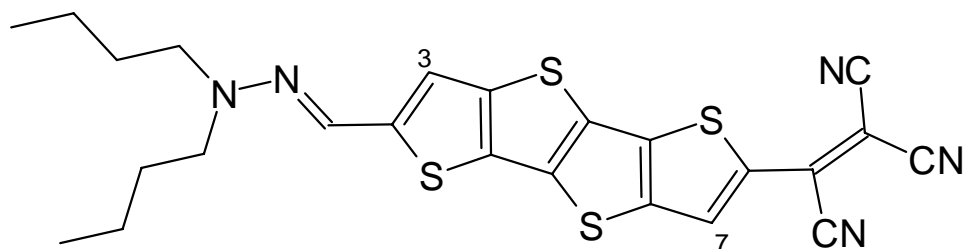
UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 326 \text{ nm} (4.022)$, 386 (4.659), 400 sh (4.618)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3076, 2953, 2927, 2865 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 1553, 1436

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_4$ (406.64 g/mol)

ber.	C	56.12	H	5.45	N	6.89	S	31.54
gef.	C	56.15	H	5.30	N	6.58	S	31.55

**5.4.25 2-(6-[[*(E)*-2,2-Dibutylhydrazono]methyl]thieno[3,2-*b*]thieno-
[2',3':4,5]thieno[2,3-*d*]thiophen-2-yl)-1,1,2-ethyltricarbonitril
(53)**



53

Die Darstellung von **53** erfolgt unter Verwendung von 230 mg (0.57 mmol) **52** und 120 mg (0.94 mmol) TCNE analog zur Darstellung von **48**. Das Produkt wird durch Flash-Chromatographie (Chloroform, $R_f = 0.45$) gereinigt.

Ausbeute: 160 mg (0.32 mmol; 56 %), dunkelblaue Kristalle

Schmp.: 273 °C (Chloroform)

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): $\delta = 0.99$ (t, $J = 7.3$ Hz, 6H, CH_3), 1.36 - 1.46 (m, 4H, CH_2CH_3), 1.62 - 1.71 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.40 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H, NCH_2), 7.00 (s, 1H, 3-H), 7.29 (s, 1H, $\text{HC}=\text{N}$), 7.96 (s, 1H, 7-H)

^{13}C - NMR: Löslichkeit zu gering

MS (70 eV), m/z (%): 509, 508, 507 (14, 20, 58) $[\text{M}^+]$, 466, 465, 464 (22, 26, 100)

UV/Vis:

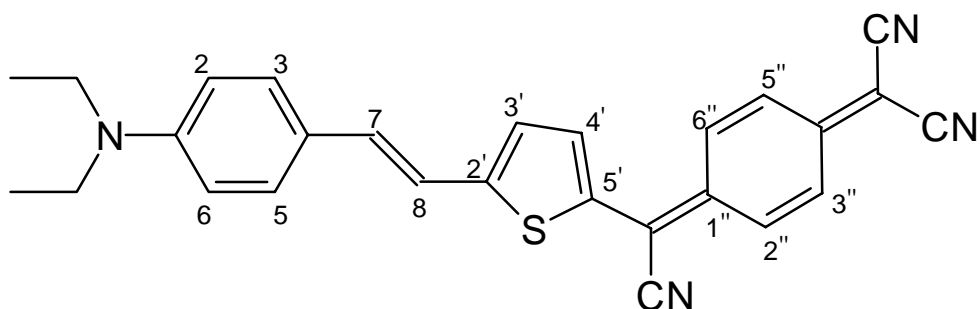
Solvens	$\lambda_{\max}(\lg \varepsilon)$ [nm]					
Cyclohexan	298	386	418	508	610 sh	640
	(4.013)	(4.155)	(4.124)	(3.934)	(4.595)	(4.653)
1,4-Dioxan	292		386	426		624
	(4.113)		(4.219)	(4.159)		(4.700)
Toluol	296	350 sh	376	390	436	648
	(4.086)	(3.989)	(4.135)	(4.211)	(4.101)	(4.706)
Chloroform	294		398	450		684
	(4.091)		(4.130)	(4.172)		(4.714)
CH ₃ CN	292			390	440	648
	(4.066)			(4.141)	(4.133)	(4.630)
Aceton			388		436	640
			(4.156)		(4.135)	(4.633)

Cut-off [nm] (CHCl₃): 840IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3079, 2959, 2931, 2872 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2217 (CN), 1534, 1460C₂₄H₂₁N₅S₄ (507.70 g/mol)

ber.	C	56.78	H	4.17	N	13.79	S	25.26
gef.	C	56.76	H	4.14	N	13.68	S	25.33

5.5 Synthese der Chromophore mit Tricyanochinodimethan-Akzeptor

5.5.1 2-{4-[Cyano(5-{(E)-2-[4-(diethylamino)phenyl]-1-ethenyl}-2-thienyl)methylen]-2,5-cyclohexadienyliden}malononitril (103)



103

2.92 g (11.4 mmol) *N,N*-Diethyl-*N*-{4-[(*E*)-2-(2-thienyl)-1-ethenyl]phenyl}amin^[120] werden in 125 ml DMF gelöst und im Eisbad auf ca. 5 °C gekühlt. Man versetzt innerhalb von 15 min mit 2.32 g (11.4 mmol) TCNQ, wobei sich die Lösung verdunkelt. Anschließend wird 4 h auf 80 °C erhitzt, nach dem Abkühlen mit DMF auf 400 ml verdünnt und in einem Photoreaktor 30 min belichtet (TQ150). Aus der schilfgrünen Lösung wird dabei ein Feststoff abgeschieden. Man entfernt das Lösemittel unter vermindertem Druck, schlämmt den getrockneten dunklen Rückstand in wenig Chloroform auf und filtriert, wäscht noch mehrfach mit Chloroform und reinigt das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie (Dichlormethan; $R_f = 0.40$).

Ausbeute: 1.93 g (4.45 mmol; 39 %), dunkle Kristallnadeln

Schmp.: 250 °C

¹H - NMR 400 MHz (CDCl₃): δ = 1.21 (t, J = 7.0 Hz, CH₂CH₃), 3.41 (q, J = 7.0 Hz, 4H, CH₂CH₃), 6.63 - 6.68 (AA'XX', 2H, 2/6-H), 7.03 (d, J = 16 Hz, 1H, 7-H), 7.16 (d, J = 4.5 Hz, 1H, 3'-H), 7.18 (d, J = 16 Hz, 1H, 8-H), 7.28 (dd, J = 7/1.3 Hz, 1H, H_{chinoid}), 7.43 (dd, J = 7/1.3 Hz, 1H, H_{chinoid}),

7.36 - 7.42 (AA'XX', 2H, 3-/5-H), 7.66 (dd, $J = 7/1.3$ Hz, 1H, H_{chinoid}),
 7.76 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H, 4'-H), 8.00 (dd, $J = 7/1.3$ Hz, 1H, H_{chinoid})

¹³C - NMR Löslichkeit zu gering

MS (70 eV), m/z (%): 436, 435, 434 (9, 32, 100) [M⁺], 421, 420, 419 (20, 25, 95)

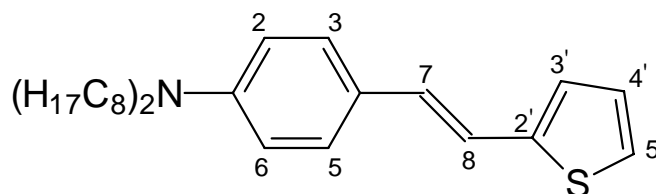
UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) =$ 378 nm (4.288), 478 (4.270), 862 (4.615)

IR (KBr): $\tilde{\nu} =$ 3078, 2973, 2925, 2871 cm⁻¹ (CH), 2202 (CN), 1610, 1575

C₂₇H₂₂N₄S (434.56 g/mol)

ber.	C	74.63	H	5.10	N	12.89	S	7.38
gef.	C	74.68	H	5.10	N	13.00	S	7.76

5.5.2 *N,N*-Dioctyl-*N*-{4-[(*E*)-2-(2-thienyl)-1-ethenyl]phenyl}amin (104)



104

4.94 g (44 mmol) Kalium-*tert*.-butylat werden in 200 ml THF gelöst und bei 0 - 5 °C innerhalb von 20 - 30 min mit einer Lösung von 8.0 g (34.2 mmol) Diethyl-(2-thienylmethyl)phosphonat in 50 ml THF versetzt. Die Mischung wird 15 min gerührt, anschließend tropft man innerhalb von 45 min eine Lösung von 12.1 g (35 mmol) 4-(Dioctylamino)benzaldehyd^[80] in 100 ml THF hinzu. Man rührt 2.5 h bei Raumtemperatur, versetzt mit 300 ml Eiswasser, extrahiert mit Dichlormethan und trocknet über CaCl₂. Nach Entfernen des Lösemittels wird das braune ölige Rohprodukt durch Flash-Chromatographie gereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat 30/1; R_f = 0.50).

Ausbeute: 11.60 g (27.3 mmol; 80 %), rotbraunes Öl

¹H - NMR 400 MHz (CDCl₃): δ = 0.89 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H, CH₃), 1.25 - 1.34 (m, 20H, H_{aliph.}), 1.53 - 1.62 (m, 4H, NCH₂CH₂), 3.26 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H, NCH₂), 6.56 - 6.63 (AA'XX', 2H, 2-H, 6-H), 6.84 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H, 7-H), 6.95 - 6.97 (m, 2H, 3'-H, 5'-H), 7.00 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H, 8-H), 7.07 - 7.11 (m, 1H, 4'-H), 7.28 - 7.34 (AA'XX', 2H, 3-H, 5-H)

¹³C - NMR 100.6 MHz (CDCl₃): δ = 14.0 (q, CH₃), 22.6 (q, CH₂CH₃), 26.9, 27.1, 27.3, 29.3, 29.4 (t, C_{aliph.}), 31.8 (t, NCH₂CH₂), 51.0 (t, NCH₂), 111.6 (d, C-2, C-6), 116.9 (d, C-8), 122.7 (d, C-4'), 124.0 (s, C-4), 124.2 (d, C-7), 127.4, 128.8 (d, C-3', C-5'), 127.5 (d, C-3, C-5), 144.1 (s, C-2'), 147.8 (s, C-1)

MS (70 eV), m/z (%): 428, 427, 426, 425 (2, 10, 33, 100) $[M^+]$

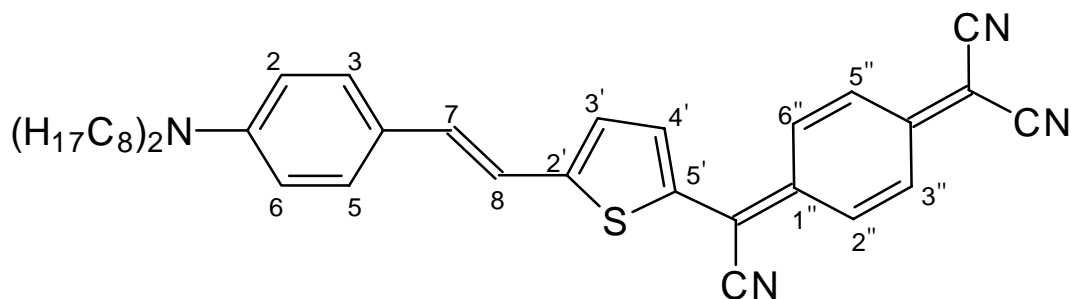
UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 268 \text{ nm} (3.829), 334 (4.108), 382 \text{ sh} (3.589)$

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3071, 3021, 2954, 2925, 2854 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 1605, 1525

$\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{NS}$ (425.72 g/mol)

ber.	C	79.00	H	10.18	N	3.29	S	7.53
gef.	C	79.16	H	10.28	N	3.21	S	7.44

5.5.3 2-{4-[Cyano(5-{(*E*)-2-[4-(dioctylamino)phenyl]-1-ethenyl}-2-thienyl)methylen]-2,5-cyclohexadienylden}malononitril (**105**)



105

1.0 g (2.35 mmol) *N,N*-Dioctyl-*N*-{4-[(*E*)-2-(2-thienyl)-1-ethenyl]phenyl}amin (**104**) und 490 mg (2.40 mmol) TCNQ werden in 400 ml DMF gelöst und 2.5 h bei 80 °C gerührt. Anschließend überführt man die Mischung in einen Photoreaktor und belichtet 15 min (TQ150). Die dunkelgrüne Lösung wird unmittelbar danach unter vermindertem Druck rasch zur Trockne eingengt, wobei die Badtemperatur 80 °C nicht überschreiten sollte. Der dunkelgrüne metallisch schimmernde Rückstand wird mehrfach mit Aceton gewaschen und umkristallisiert.

Ausbeute: 405 mg (0.67 mmol; 29 %), hellgrüne, metallisch glänzende Kristallplättchen

Schmp.: 178 - 180 °C (Aceton)

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): δ = 0.90 (t, J = 6.9 Hz, CH_3), 1.24 - 1.38 (m, 20H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$), 1.57 - 1.66 (m, 4H, NCH_2CH_2), 3.25 - 3.37 (m, 4H, NCH_2), 6.61 - 6.65 (AA'XX', 2H, 2-/6-H), 6.98 (d, J = 15.7 Hz, 1H, 7-H), 7.09 (d, J = 4.4 Hz, 1H, 3'-H), 7.13 (d, J = 15.7 Hz, 1H, 8-H), 7.26 (dd, J = 7/1.3 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{chinoid}}$), 7.36 (dd, J = 7/1.3 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{chinoid}}$), 7.36 - 7.42 (AA'XX', 2H, 3-/5-H), 7.65 (dd, J = 7/1.3 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{chinoid}}$), 7.75 (d, J = 4.4 Hz, 1H, 4'-H), 7.96 (dd, J = 7/1.3 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{chinoid}}$)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): δ = 14.0 (q, CH_3), 22.6 (t, CH_2CH_3), 27.0, 27.1, 29.2, 29.3, (t, $\text{C}_{\text{aliph.}}$), 31.8 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 51.1 (t, NCH_2), 75.3 (s, $\text{C}(\text{CN})_2$), 101.0 (s, CCN), 111.9 (d, C-2/6), 115.5, 122.7 (s, CN), 117.2, 119.6 (d, C-8, C-3'), 128.1, 129.8, 130.1, 135.4, 136.7, 137.7, 139.1 (d, C-3/5, C-7, C-4', C-2'', C-3'', C-5'', C-6''), 131.2 (s, C-4), 139.7, 148.3, 149.1, 149.8, 156.9 (s, C-1, C-2', C-5', C-1'', C-4'')

MS (70 eV), m/z (%): 604, 603, 602 (3, 6, 20) [M^+], 560 (100)

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon)$ = 380 nm (4.309), 419 (4.146), 479 (4.276), 619 (3.842), 867 (4.725)

Cut-off [nm] (CHCl_3): 1200

Solvatochromiedaten:

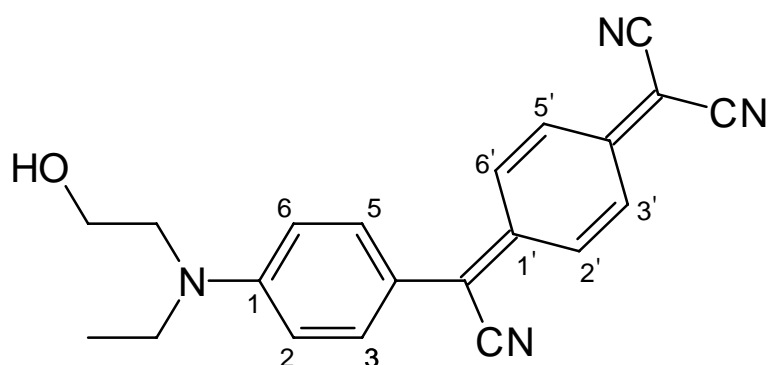
Solvens	Toluol	CHCl_3	CH_3CN	Aceton
λ_{max} (CT) [nm]	586	867	608	604

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3079, 3044, 2953, 2924, 2853 cm^{-1} (CH), 2201 (CN), 1609, 1575

$C_{39}H_{46}N_4S$ (602.88 g/mol)

ber.	C	77.70	H	7.69	N	9.29	S	5.32
gef.	C	77.75	H	7.67	N	9.14	S	5.13

5.5.4 2-(4-[Cyano{4-[ethyl(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}methylen]-2,5-cyclohexadienyliden)malononitril (106)



106

1.5 g (9.1 mmol) 2-(Ethylanilino)-1-ethanol werden in 120 ml Acetonitril gelöst und mit 1.63 g (8.0 mmol) TCNQ versetzt. Die zunächst hellgrüne Lösung wird 1 h refluxiert, in deren Verlauf die Lösung dunkelgrün wird. Man überführt den Ansatz in einen Photoreaktor, verdünnt mit Acetonitril auf 400 ml und belichtet 2 h (TQ150). Durch Filtration wird die Hauptfraktion des Produkts als dunkelgrüner Feststoff erhalten. Das Filtrat wird auf 1/5 seines Volumens eingeeengt und über Nacht stehengelassen, wodurch eine weitere Produktfraktion erhalten wird. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation gereinigt.

Ausbeute: 2.43 g (7.1 mmol; 78 %), dunkelgrüne Kristalle

Schmp.: 238 °C (Ethylacetat)

^1H - NMR 400 MHz ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 1.2 (t, J = 6.9 Hz, 3H, CH_3), 3.6 - 3.7 (m, 6H, CH_2), 4.9 (bs, 1H, OH), 7.0 - 7.2 (ABCD, 4H, 2-H, 3-H, 5-H, 6-H), 7.6 - 7.7 (AA'BB', 4H, 2'-H, 3'-H, 5'-H, 6'-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 12.2$ (q, CH_3), 45.9 (t, CH_2CH_3), 52.5 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 58.7 (t, CH_2OH), 67.2 (s, $\text{C}(\text{CN})_2$), 115.5, 117.6, 122.0 (s, CN , CCN), 124.7 (s, C-4), 132.0 (s, C-1), 114.0, 124.4, 134.6, 134.8 (d, C-2, C-3, C-5, C-6, C-2', C-3', C-5', C-6'), 152.7, 152.8 (s, C-1', C-4')

MS (70 eV), m/z (%): 342 (28) $[\text{M}^+]$, 313 (32), 311 (100)

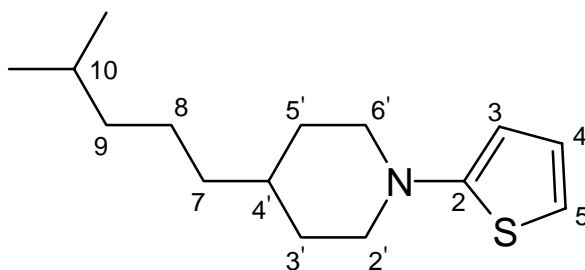
UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 342 \text{ nm}$ (4.212), 396 (3.491), 422 (3.663), 452 (3.774), 492 (3.746), 680 (4.729)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3048, 3022, 2997, 2902, 2859 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2221 (CN), 1598, 1573, 1514

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$ (342.40 g/mol)

ber.	C	73.67	H	5.30	N	16.36
gef.	C	73.36	H	5.25	N	16.51

5.5.5 4-(4-Methylpentyl)-1-(2-thienyl)piperidin (98)



98

4.0 g (34.5 mmol) Thiophen-2-thiol^[71] werden in 100 ml trockenem und entgastem Toluol gelöst und bei 0 °C im Verlauf von 15 min und unter kräftigem Rühren mit dem in 20 ml Toluol gelösten 4-Isopentylpiperidin^[78] versetzt. Es entsteht eine zunächst hellgelbe, nach einigen min farblose Suspension, die nach beendeter Zugabe noch 5 min bei gleicher Temperatur gerührt und anschließend 2 h refluxiert wird, wobei H₂S-Entwicklung wahrnehmbar ist, und die Lösung sich erst goldgelb und dann dunkel färbt. Nach beendeter Umsetzung wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der dunkle ölige Rückstand durch fraktionierende Destillation gereinigt (120 - 123 °C/0.05 hPa).

Ausbeute: 3.50 g (13.9 mmol; 40 %), farbloses Öl

¹H - NMR 400 MHz (CDCl₃): δ = 0.87 (d, *J* = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.12 - 1.59 (m, 10H, 4'-H, 7- bis 10-H, 3'-H_{ax}, 5'-H_{ax}), 1.72 - 1.80 (m, 2H, 3'-H_{eq}, 5'-H_{eq}), 2.68 - 2.78 (m, 2H, 2'-H_{ax}, 6'-H_{ax}), 3.48 - 3.55 (m, 2H, 2'-H_{eq}, 6'-H_{eq}), 6.10 (dd, *J* = 3.7/1.3 Hz, 1H, 3-H), 6.56 (dd, *J* = 5.4/1.3 Hz, 1H, 5-H), 6.77 (dd, *J* = 5.4/3.7 Hz, 1H, 4-H)

¹³C - NMR 100.6 MHz (CDCl₃): δ = 22.6 (q, CH₃), 24.4 (t, C-8), 27.9 (d, C-10), 31.8 (t, C-3', C-5'), 35.2 (d, C-4'), 36.6 (t, C-7), 39.1 (t, C-9), 52.4 (t, C-2', C-6'), 104.8 (d, C-3), 111.7 (d, C-4), 126.1, (d, C-5), 160.0 (s, C-2)

MS (70 eV), m/z (%): 253, 252, 251 (6, 16, 100) [M^+], 236 (10)

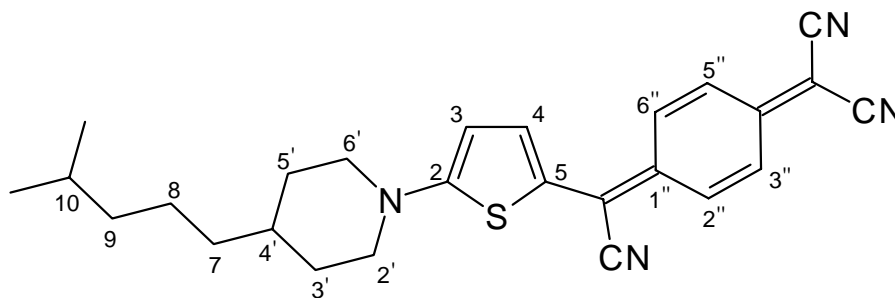
UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 282 \text{ nm} (3.831)$

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2952, 2925, 2867, 2846 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 1529

$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NS}$ (251.43 g/mol)

ber.	C	71.66	H	10.02	N	5.57	S	12.75
gef.	C	71.77	H	9.89	N	5.55	S	12.69

5.5.6 2-[4-(Cyano{5-[4-(4-methylpentyl)piperidino]-2-thienyl}-methylen)-2,5-cyclohexadienyliden]malononitril (**99**)



99

2.85 g (11.4 mmol) des Amins **98** werden in 125 ml DMF gelöst und innerhalb von 15 min mit 2.32 g (11.4 mmol) TCNQ versetzt. Die grüne Lösung wird 2 h auf 80 °C erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und mit DMF auf 400 ml verdünnt. Man überführt in einen Photoreaktor und belichtet 45 min (TQ150). Die schilfgrüne Lösung wird zur Trockne eingengt, der feste Rückstand in 50 ml Chloroform aufgeschlämmt und filtriert. Das Filtrat wird erneut zur Trockne eingengt und der Vorgang zweimal mit 20 bzw. 10 ml

Chloroform wiederholt. Das so erhaltene kristalline Produkt wird mittels Flash-Chromatographie endgereinigt (Dichlormethan/Ethylacetat 20/1; $R_f = 0.45$).

Ausbeute: 2.19 g (5.1 mmol; 45 %), tannengrüne Kristallnadeln

Schmp.: 250 °C (Chloroform)

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): $\delta = 0.88$ (d, $J = 6.6$ Hz, 6H, CH_3), 1.15 - 1.73 (m, 10H, 4'-H, 7- bis 10-H, 3'- H_{ax} , 5'- H_{ax}), 1.96 - 2.04 (m, 2H, 3'- H_{eq} , 5'- H_{eq}), 3.45 - 3.55 (m, 2H, 2'- H_{ax} , 6'- H_{ax}), 3.95 - 4.01 (m, 2H, 2'- H_{eq} , 6'- H_{eq}), 6.53 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, 3-H), 7.03 - 7.09 (AA'XX', 2H, 2''/6''-H), 7.44 - 7.49 (AA'XX', 2H, 3''/5''-H), 7.81 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, 4-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): $\delta = 22.6$ (q, CH_3), 24.4 (t, C-8), 27.9 (d, C-10), 31.8 (t, C-3', C-5'), 35.2 (d, C-4'), 36.6 (t, C-7), 39.1 (t, C-9), 52.4 (t, C-2', C-6'), 60.7 (s, C(CN)₂), 111.2 (d, C-3), 117.3, 122.2, 123.1 (CCN, CN), 117.4 (s, C-5), 125.0 (d, C-4), 127.1 (d, C-3''/5''), 142.4 (s, C-2), 145.3 (d, C-2''/6''), 152.0 (s, C-1''), 172.0 (s, C-4'')

MS (70 eV), m/z (%): 431, 430, 429, 428 (6, 20, 28, 100) [M^+]

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 334$ nm (4.228), 464 (3.663), 500 (3.879), 688 sh
(4.550), 740 (4.809), 816 (4.814)

Cut-off [nm] (CHCl_3): 1010

UV/Vis / Solvatochromiedaten:

Solvens	$\lambda_{\max}(\lg \varepsilon)$ [nm]				$\lambda_{\text{cut-off}}$ [nm]
Pyridin*	830	752	688 sh	492 458 340	> 820
1,4-Dioxan	774 sh (4.375)	722 (4.511)	504 (3.592)	466 (3.381) 334 (4.015)	> 820
Toluol*	780 sh	714	508	468 336	> 820
Chloroform	816 (4.814)	740 (4.809)	688 sh (4.550)	500 (3.879) 464 (3.663) 334 (4.228)	1010
Dichlormethan	818 (4.914)	742 (4.832)	696 sh (4.533)	496 (3.884) 462 (3.728) 334 (4.218)	> 820
Aceton	808 (4.926)	740 (4.793)	690 sh (4.468)	640 sh (4.010) 486 (3.803) 452 (3.815) 334 (4.128)	> 820
DMSO*	788	764			> 820
Acetonitril	796 (4.881)	742 (4.805)	686 sh (4.500)	334 (4.144)	980
Isopropanol*	806	738	680 sh	484 458 332	> 820
Methanol	788 (4.552)	738 (4.531)	432 (3.593)	332 (3.891)	> 820

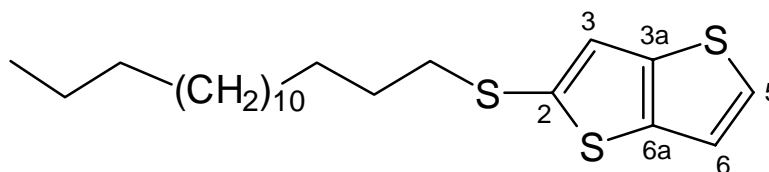
* Extinktionskoeffizienten nicht bestimmt

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3097, 2951, 2944, 2922, 2855 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2185 (CN), 1602, 1567

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{S}$ (428.60 g/mol)

ber.	C	72.86	H	6.58	N	13.07	S	7.48
gef.	C	72.73	H	6.59	N	13.11	S	7.56

5.5.7 2-(Hexadecylsulfanyl)thieno[3,2-*b*]thiophen (101)



101

10.0 g (71.4 mmol) Thieno[3,2-*b*]thiophen^[58] werden mit 50 ml (80 mmol) *n*-Butyllithium (1.6M in Hexan) gemäß der Vorschrift zur Darstellung von **13** (5.3.1) metalliert und bei -78 °C mit 2.60 g Schwefel versetzt. Man rührt den Ansatz 30 min bei dieser und anschließend 1 h bei Raumtemperatur. Dann tropft man 29.15 g (83 mmol) Hexadecyliodid, gelöst in 50 ml Diethylether, hinzu und rührt über Nacht. Zur Aufarbeitung wird mit ges. wässriger Ammoniumchloridlösung versetzt und mehrfach mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknung (MgSO_4) wird das Lösemittel entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie gereinigt (Petrolether; $R_f = 0.55$).

Ausbeute: 19.50 g (49.2 mmol; 69 %), hellgelber wachsartiger Feststoff

Schmp.: 38 - 40 °C

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): $\delta = 0.88$ (d, $J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 1.23 - 1.32 (m, 24H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$), 1.34 - 1.43 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.58 - 1.68 (m, 2H,

SCH₂CH₂), 2.83 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, SCH₂), 7.18 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H, 6-H), 7.31 (s, 1H, 3-H), 7.39 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H, 5-H)

¹³C - NMR 100.6 MHz (CDCl₃): $\delta = 14.1$ (q, CH₃), 22.7 (t, CH₂CH₃), 28.4 - 29.7 (t, C_{aliph.}), 31.9 (t, CH₂CH₂CH₃), 39.2 (t, SCH₂), 119.4 (d, C-3), 125.7, 127.3 (d, C-5, C-6), 137.2, 138.3, 141.7 (s, C-2, C-3a, C-6a)

MS (70 eV), m/z (%): 399, 398, 397, 396 (4, 20, 26, 90) [M⁺], 172 (100)

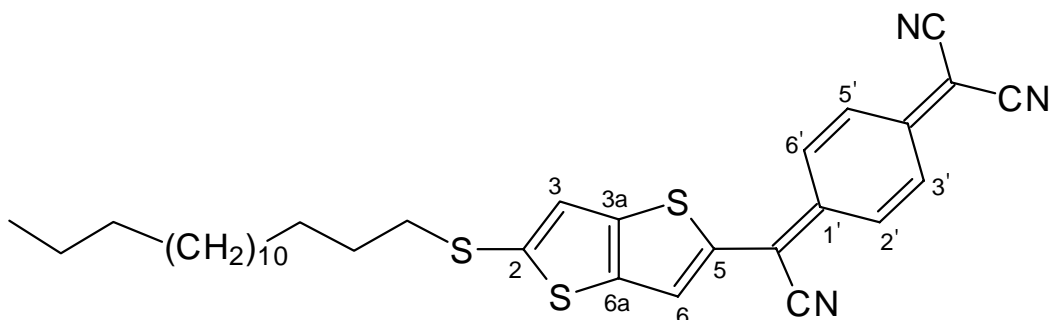
UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\lg \varepsilon) = 276$ nm (4.114), 284 (4.191), 294 sh (4.139)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3083, 2955, 2917, 2873, 2849$ cm⁻¹ (CH), 1654, 1646

C₂₂H₃₆S₃ (396.71 g/mol)

ber.	C	66.61	H	9.15	S	24.24
gef.	C	66.83	H	9.48	S	23.41

5.5.8 2-(4-{Cyano[5-(hexadecylsulfanyl)thieno[3,2-*b*]thiophen-2-yl]-methylen}-2,5-cyclohexadienyliden)malononitril (**102**)

**102**

2.65 g (6.7 mmol) **101** werden in 100 ml DMF gelöst, bei Raumtemperatur mit 1.37 g TCNQ versetzt und 4 h bei 80 °C gerührt. Man läßt abkühlen, verdünnt die dunkelgrüne Lösung mit DMF auf ein Volumen von 400 ml und überführt sie in einen Photoreaktor. Nach einer Belichtungszeit von 45 min (TQ150) wird das Lösemittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt und der dunkle Rückstand durch Flash-Chromatographie aufgetrennt (Dichlormethan/Petrolether 4/3; $R_f = 0.45$).

Ausbeute: 150 mg (0.26 mmol; 4 %), dunkelblaue wachsartige Kristalle

Schmp.: 94 - 97 °C

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): $\delta = 0.88$ (d, $J = 7$ Hz, 3H, CH_3), 1.24 - 1.48 (m, 26H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$), 1.68 - 1.76 (m, 2H, SCH_2CH_2), 3.03 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, SCH_2), 7.21 (s, 1H, 3-H), 7.31 (s, 1H, 6-H), 7.36 (dd, $J = 9.60/1.93$ Hz, 1H, 3'- oder 5'-H), 7.41 (dd, $J = 9.73/1.93$ Hz, 1H, 3'- oder 5'-H), 7.70 (dd, $J = 9.60/2.06$ Hz, 1H, 2'- oder 6'-H), 7.93 (dd, $J = 9.73/2.06$ Hz, 1H, 2'- oder 6'-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): $\delta = 14.1$ (q, CH_3), 22.7 (t, CH_2CH_3), 28.5 - 29.7 (t, $\text{C}_{\text{aliph.}}$), 31.9 (t, SCH_2CH_2), 38.9 (t, SCH_2), 78.1 (q, $\text{C}(\text{CN})_2$), 113.6,

113.7, 116.9, (s, $\underline{\text{C}}$ CN, CN), 121.2 (d, C-3), 126.5, 127.9, 128.4, 131.2, 135.0 (d, C-6, C-2', C-3', C-5', C-6'), 134.7, 138.3, 141.2, 147.0, 150.5, 152.1 (s, C-2, C-3a, C-6a, C-5, C-1', C-4')

MS (70 eV), m/z (%): 577, 576, 575, 574, 573 (4, 10, 30, 38, 100) [M^+]

UV/Vis (CHCl_3):

$\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 310 \text{ nm (4.122)}, 370 \text{ (3.910)}, 612 \text{ (4.576)}$

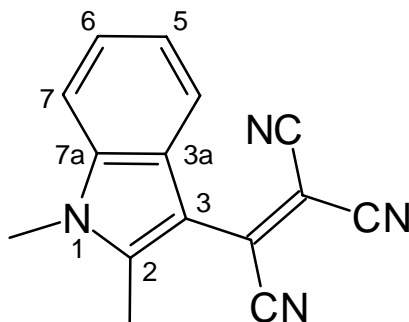
Cut-off [nm]: 840

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2956, 2850 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2210 (CN), 1729, 1725, 1719

$\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{S}_3$ (573.87 g/mol)

ber.	C	69.07	H	6.85	N	7.32	S	16.76
gef.	C	69.31	H	6.87	N	7.07	S	16.88

5.5.9 2-(1,2-Dimethyl-1*H*-3-indolyl)-1,1,2-ethylentricarbonitril (97)



97

300 mg (2.07 mmol) 1,2-Dimethylindol werden in 50 ml Pyridin gelöst und mit 265 mg (2.07 mmol) TCNE versetzt. Man rührt die nach wenigen Sekunden rote Lösung 20 h bei Raumtemperatur und erhitzt anschließend 4 h auf 80 °C. Dann wird das Lösemittel unter vermindertem Druck abdestilliert und der feste rote Rückstand mittels Flash-Filtration (Dichlormethan/Petrolether - Gradient: 1/2 bis 1/4; R_f [CHCl_3] = 0.45) und anschließender Umkristallisation gereinigt.

Ausbeute: 448 mg (1.82 mmol; 88 %), hellrote Prismen

Schmp.: 192 °C (Acetonitril)

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): δ = 2.62 (s, 3H, CCH_3), 3.81 (s, 3H, NCH_3), 7.35 - 7.41 (m, 3H, 4-H, 6-H, 7-H), 7.81 - 7.85 (m, 1H, 5-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): δ = 14.5 (q, CCH_3), 30.9 (q, NCH_3), 84.2 (s, $\text{C}(\text{CN})_2$), 108.5, 112.6, 124.5 (s, CN), 110.5 (d, C-7), 112.9, 114.0 (s, C-3, C-3a), 120.2 (d, C-4), 123.7, 124.9 (d, C-5, C-6), 134.1, 137.6 (s, CCN , C-7a), 145.8 (s, C-2)

MS (70 eV), m/z (%): 247, 246, 245 (20, 100, 32) [M^+], 231 (48), 219 (72)

UV/Vis:

Chloroform: $\lambda_{\max}(\lg \varepsilon) = 240 \text{ nm (3.865), 256 (3.955), 276 (3.966), 290 (3.984),}$
 $476 (4.232)$

Acetonitril: $\lambda_{\max}(\lg \varepsilon) = 256 \text{ nm (3.890), 274 (3.971), 288 (3.989), 472 (4.242)}$

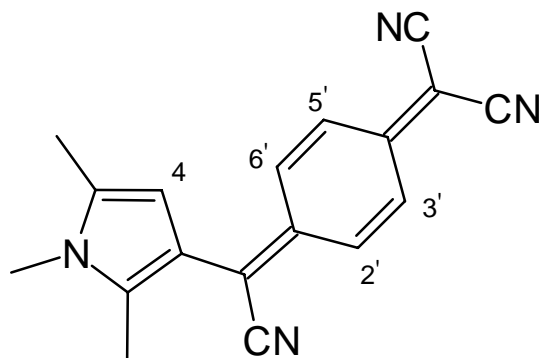
Cut-off [nm] (CHCl_3): 590

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2924 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2217 (CN), 1516, 1453

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_4$ (246.27 g/mol)

ber.	C	73.16	H	4.09	N	22.75
gef.	C	73.12	H	4.04	N	22.55

5.5.10 2-{4-[Cyano(1,2,5-trimethyl-1*H*-3-pyrrolyl)methylen]-2,5-cyclohexadienyliden}malononitril (**95**)

**95**

500 mg (4,58 mmol) 1,2,5-Trimethylpyrrol werden in 400 ml Acetonitril gelöst, mit 939 mg (4.60 mmol) TCNQ versetzt und 45 min refluxiert. Nach dem Abkühlen überführt man die gelbgrüne Lösung in einen Photoreaktor und belichtet 2 h (TQ150, Pyrex-Glasfilter). Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der grün-metallisch schimmernde zähe Rückstand wird zunächst in Acetonitril aufgeschlämmt, filtriert und mit mehreren Portionen Acetonitril gewaschen, bis das Filtrat blau ist, und dann umkristallisiert.

Ausbeute: 450 mg (1.57 mmol; 34 %), dunkle Kristallnadeln

Schmp.: 236 °C, unter Zersetzung (Acetonitril)

^1H - NMR 200 MHz (CDCl_3): δ = 2.28 (s, 3H, 6-H), 2.45 (s, 3H, 7-H), 3.47 (s, 3H, NCH₃), 6.09 (s, 1H, 4-H), 7.20 - 7.69 (ABCD, 4H, 2'-/3'-/5'-/6'-H)

^{13}C - NMR: Löslichkeit zu gering

MS (70 eV), m/z (%): 287, 286, 285 (20, 100, 18) [M^+]

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \varepsilon) = 314 \text{ nm} (4.082), 404 (3.826), 474 (4.089), 512 (4.181),$
 $604 (4.548)$

Cut-off [nm] (CHCl_3): 790

Solvatochromiedaten:

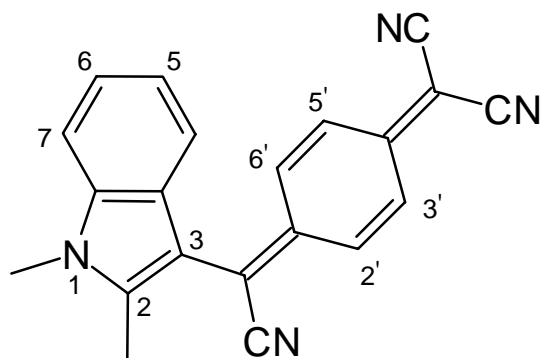
Solvens	CCl_4	Dioxan	Toluol	CHCl_3	CH_3CN	Aceton	MeOH	DMSO
$\lambda_{\text{max}} (\text{CT})$ [nm]	552	578	586	604	608	604	610	634

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3113, 3066, 2952, 2940, 2853 \text{ cm}^{-1} (\text{CH}), 2212, 2200 (\text{CN}), 1603, 1583$

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4$ (286.34 g/mol)

ber.	C	75.51	H	4.93	N	19.57
gef.	C	75.55	H	4.72	N	19.89

5.5.11 2-{4-[Cyano(1,2-dimethyl-1*H*-3-indolyl)methylen]-2,5-cyclohexadienyliden}malononitril (96)



96

356 mg (2.45 mmol) 1,2-Dimethylindol werden in 400 ml Acetonitril gelöst, mit 500 mg (2.45 mmol) TCNQ versetzt und 45 min refluxiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die hellgrüne Lösung in einen Photoreaktor überführt und 8 h belichtet (TQ150, Pyrex-Glasfilter). Anschließend wird vom ausgefallenen Produkt abfiltriert, das Filtrat auf ca. 20% seines Volumens eingeeengt und erneut filtriert. Das so erhaltene grün-metallisch schimmernde Kristallpulver wird durch Umkristallisation gereinigt.

Ausbeute: 450 mg (1.40 mmol; 57 %), hellgrüne Kristalle mit metallischem Glanz

Schmp.: 236 °C (Acetonitril)

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): δ = 2.59 (s, 3H, CCH_3), 3.79 (s, 3H, NCH_3), 7.12 - 7.48 (m, 6H, H_{aryl} , $\text{H}_{\text{chinoid}}$), 7.59 - 7.82 (m, 2H, $\text{H}_{\text{chinoid}}$)

^{13}C - NMR Löslichkeit zu gering

MS (70 eV), m/z (%): 324, 323, 322, 321 (6, 24, 100, 24) [M^+]

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \varepsilon) = 350 \text{ nm} (4.246), 434 (3.909), 464 (3.824), 622 (4.542)$

Cut-off [nm] (CHCl_3): 810

Solvatochromiedaten:

Solvens	Dioxan	CHCl_3	DMSO
$\lambda_{\text{max}} \text{ (CT)}$ [nm]	592	622	648

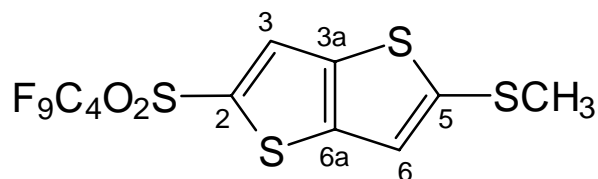
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3064, 2923, 2851 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2207 (CN), 1600, 1499

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_4$ (322.37 g/mol)

ber.	C	78.24	H	4.38	N	17.38
gef.	C	78.48	H	4.32	N	17.17

5.6 Synthese blautransparenter Chromophore zur Frequenzverdopplung

5.6.1 2-(Methylsulfanyl)-5-[(1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluorobutyl)sulfonyl]-thieno[3,2-*b*]thiophen (56)



56

5.13 g (27.6 mmol) 2-(Methylsulfanyl)thieno[3,2-*b*]thiophen^[69] werden in 100 ml Diethylether gelöst und bei Raumtemperatur innerhalb von 20 min mit 18.75 ml (30 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Die Mischung wird 1 h refluxiert und die dunkelrote Suspension anschließend auf - 80 °C gekühlt. Man pipettiert 8.46 g (28 mmol) Perfluorobutylsulfonylfluorid innerhalb von 10 min hinzu, rührt 30 min bei dieser Temperatur, erwärmt innerhalb 1 h auf Raumtemperatur und rührt über Nacht. Zur Aufarbeitung versetzt man mit 150 ml ges. wäßriger Ammoniumchloridlösung, extrahiert mit Chloroform und trocknet über MgSO₄. Nach Entfernen des Lösemittels wird das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie (Dichlormethan/Petrolether 1/4; R_f = 0.40) und anschließende Sublimation (80 °C/0.01 hPa) gereinigt.

Ausbeute: 1.10 g (2.4 mmol; 8.5 %), farblose Kristallnadeln

Schmp.: 98 - 100 °C

¹H - NMR 200 MHz (CDCl₃): δ = 2.65 (s, 3H, CH₃), 7.21 (s, 1H, 6-H), 8.0 (s, 1H, 3-H)

¹³C - NMR 100.6 MHz (CDCl₃): δ = 20.0 (q, CH₃), 118.9, 131.5 (d, C-3, 6), 128.8, 138.3, 149.1, 151.9 (s, C-2, 3a, 5, 6a)

^{19}F -NMR 188 MHz (CDCl_3): $\delta = -126.4$ (m, 3F, CF_3), -121.2 (m, 2F, CF_2CF_3), -111.5 (m, 2F, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$), 81.2 (m, 2F, SO_2CF_2)

MS (70 eV), m/z (%): 471, 470, 469, 468 (3, 20, 16, 100) $[\text{M}^+]$

UV/Vis:

Chloroform: $\lambda_{\text{max}}(\lg \varepsilon) = 346 \text{ nm} (4.300)$

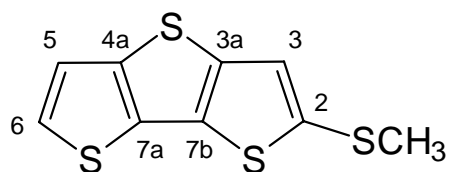
Cut-off [nm] (CHCl_3): 400

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3075 \text{ cm}^{-1}$

$\text{C}_{11}\text{H}_5\text{F}_9\text{O}_2\text{S}_4$ (468.39 g/mol)

ber.	C	28.21	H	1.08	S	27.38
gef.	C	28.10	H	0.90	S	27.43

5.6.2 2-(Methylsulfanyl)dithieno[3,2-*b*:2,3-*d*]thiophen (117)



117

Dithieno[3,2-*b*:2,3-*d*]-thiophen^[61] wird wie unter 5.4.8 beschrieben metalliert und mit Schwefel umgesetzt. Die Thiolat-Lösung wird bei -40°C mit 1.87 ml (30 mmol) Methyl-iodid versetzt und anschließend bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Zur Aufarbeitung versetzt man mit 150 ml ges. wäßriger Ammoniumchloridlösung und extrahiert mit Diethylether.

Nach Trocknung (MgSO_4) und Entfernen des Lösemittels wird der dunkle ölige Rückstand durch Flash-Chromatographie gereinigt (Petrolether; $R_f = 0.50$).

Ausbeute: 4.38 g (18.1 mmol; 52 %), farblose Kristalle

Schmp.: 72 °C (Petrolether)

^1H - NMR 400 MHz (CDCl_3): $\delta = 2.54$ (s, 3H, CH_3), 7.26 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H, 5-H), 7.31 (s, 1H, 3-H), 7.35 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H, 6-H)

^{13}C - NMR 100.6 MHz (CDCl_3): $\delta = 22.8$ (q, CH_3), 120.6 (d, C-3), 125.5, 126.1 (d, C-5, C-6), 131.0, 132.7, 137.7, 140.3, 141.2 (s, C-2, C-3a, C-4a, C-7a, C-7b)

MS (70 eV), m/z (%): 244, 243, 242 (12, 9, 67) [M^+]; 229, 228, 227 (19, 13, 100)

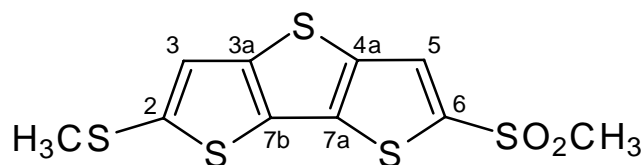
UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 290$ sh (3.945), 302 (4.393)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3080, 2941, 2917, 2844 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 1469

$\text{C}_9\text{H}_6\text{S}_4$ (242.39 g/mol)

ber.	C	44.60	H	2.50	S	52.91
gef.	C	44.59	H	2.46	S	51.86

5.6.3 2-(Methylsulfanyl)-6-(methylsulfonyl)dithieno[3,2-*b*:2,3-*d*]-thiophen (**55**)

**55**

2.68 g (11.1 mmol) des Thioethers **117** werden in 100 ml Diethylether gelöst und bei Raumtemperatur innerhalb von 10 min mit 8.75 ml (14 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Man refluxiert 1 h und kühlt anschließend auf -70 °C. Dann pipettiert man 1.47 g (15 mmol) Methansulfonsäurefluorid innerhalb von 15 min hinzu, läßt bis auf Raumtemperatur erwärmen und rührt über Nacht. Nach Hydrolyse mit 50 ml ges. wäßriger Ammoniumchloridlösung, Extraktion mit Chloroform und Trocknung (MgSO₄) wird nach Entfernen des Lösemittels der feste Rückstand durch Flash-Chromatographie (Chloroform; R_f = 0.40) und nachfolgender Umkristallisation gereinigt.

Ausbeute: 405 mg (1.27 mmol; 11 %), farblose Kristalle

Schmp.: 178 - 180 °C (Ethanol)

¹H - NMR 400 MHz (CDCl₃): δ = 2.60 (s, 3H, SCH₃), 3.24 (s, 3H, SO₂CH₃), 7.31 (s, 1H, 3-H), 7.92 (s, 1H, 5-H)

¹³C - NMR 100.6 MHz (CDCl₃): δ = 21.9 (q, SCH₃), 46.2 (q, SO₂CH₃), 123.8 (d, C-3), 127.1 (d, C-5), 130.9 (s, C-7b), 136.3, 139.5, 139.9, 142.8 (s, C-2, C-4a, C-6, C-7a), 144.9 (s, C-3a)

MS (70 eV), *m/z* (%): 324, 323, 322, 321, 320, (2, 4, 24, 15, 100) [M⁺], 305 (64)

UV/Vis:

Chloroform: $\lambda_{\max}(\lg \varepsilon) = 326 \text{ nm sh (4.381), 340 (4.410)}$

Acetonitril: $\lambda_{\max}(\lg \varepsilon) = 326 \text{ nm sh (4.387), 336 (4.417)}$

Cut-off [nm] (CHCl_3): 405

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3074, 3021, 3017, 2923 \text{ cm}^{-1} \text{ (CH)}, 1636, 1630, 1474$

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_5$ (320.47 g/mol)

ber.	C	37.48	H	2.52	S	50.02
gef.	C	37.47	H	2.47	S	49.81

6 Literaturverzeichnis

- [1] N. Grote, *Spektrum d. Wissensch.* **1996**, 10, 107-10
- [2] B. C. McKusick, R. E. Heckert, T. L. Cairns, D. D. Coffman, H. F. Mower, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2806-15
- [3] T. H. Maiman, *Nature* **1960**, 187, 493-4
- [4] P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, John Wiley Inc., New York 1991
- [5] H. Weber in *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Hrsg.: H. Niedrig, Bd. 3, 9. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York 1993, S. 911-981
- [6] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664-68
- [7] R. F. Shi, A. F. Garito in *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials*, Hrsg.: M. G. Kuzyk und C. W. Dirk, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong 1998, S. 1-21
- [8] I. Cabrera, O. Althoff, H.-T. Man, H. N. Yoon, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 43-5
- [9] D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 195-242
- [10] J. A. Morrell, A. C. Albrecht, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 64, 46-50
- [11] E. G. Staring, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1991**, 110, 492-506
- [12] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 1486-93
- [13] D. A. Kleinman, *Phys. Rev.* **1962**, 126, 1977-85
- [14] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego, 4. Aufl. 1995 (ISBN: 0-12-121680-2)
- [15] I. P. Kaminow, *An Introduction to Electro-Optic Devices*, Academic Press, New York, 1974, S. 40-53
- [16] K. D. Singer, M. G. Kuzyk, J. E. Sohn, *J. Opt. Soc. Am. B* **1987**, 4, 968-76
- [17] W. Groh, D. Lupo, H. Sixl, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, 101, 1580-91
- [18] D. Singer, S. J. Lalama, J. E. Sohn, R. D. Small, *Electro-Optic Organic Materials*, in *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Vol. 1, Hrsg.: D.S.Chemla und J. Zyss, Academic Press, New York, 1987
- [19] W. Wang, D. Chen, H. R. Fetterman, Y. Shi, J. H. Bechtel, S. Kalluri, W.H.Steier, L.R. Dalton in *Abstracts of Organic Thin Films for Photonic Applications*, OSA 1995 Technical Digest Series, Portland, Oregon, 1995, Vol. 21, S. 293
- [20] W. Wang, D. Chen, H. R. Fetterman, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67, 1806-8
- [21] J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 446-57
- [22] L.-T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, G. Rikken, S. Marder, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10631-43
- [23] S. R. Marder, C. B. Gormann, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 215-220
- [24] S. R. Marder, C. B. Gordon, B. G. Tiemann, L.-T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3006-7
- [25] S. M. Risser, D. N. Beratan, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7719-28
- [26] G. Bourhill, J.-L. Brédas, L.-T. Cheng, S. R. Marder, F. Meyers, J. W. Perry, B. G. Tiemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2619-20

- [27] Würthner, F. Effenberger, R. Wortmann, P. Krämer, *Chem. Phys.* **1993**, 173, 305-14
- [28] S. K. Kurtz, T. T. Perry, *J. Appl. Phys.* **1968**, 39, 3798-804
- [29] M. S. Paley, J. M. Harris, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3774-78
- [30] K. Clays, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 2980-83
- [31] F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1975**, 63, 2666-82
- [32] C. C. Teng, H. T. Man, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 1734-36
- [33] A. Dulcic, *Chem. Phys.* **1979**, 37, 57-61
- [34] A. Dulcic, C. Flytzanis, *Optics Comm.* **1978**, 25, 402-6
- [35] A. Dulcic, C. Sauteret, *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 3453-7
- [36] A. Dulcic, C. Flytzanis, C. L. Tang, D. Pepin, M. Fetizon, Y. Hoppilliard, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 1559-63
- [37] S. Ermer, S. Lovejoy, D. Leung, R. Spitzer, G. Hansen, R. Stone, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1991**, 1560, 120-9
- [38] C. A. Eldering, A. Knoesen, S. T. Kowel, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1990**, 1337, 348-57
- [39] C. P. J. M. van der Vorst, C. J. M. van Weerdenburg, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1990**, 1337, 246-57
- [40] T. Kobayashi, H. Uchiki, K. Minoshima in *Springer Proceedings in Physics*, Vol. 36, Hrsg.: T. Kobayashi, Springer-Verlag, Berlin 1989, S. 140
- [41] R. A. Norwood, M. G. Kuzyk, R. A. Keosian, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 1869-74
- [42] K. D. Singer, M. G. Kuzyk, W. R. Holland, J. E. Sohn, S. J. Lalama, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, 53, 1800-02
- [43] a) K. J. Drost, A. K.-Y. J. Jen, V. P. Rao, R. M. Mininni, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, 328, 517-22; b) V. P. Rao, Y. M. Cai, A. K.-Y. Jen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1689-90; c) A. K.-Y. Yen, Y.-J. Liu, Y. Cai, V. P. Rao, L. R. Dalton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2711-12
- [44] a) T. Verbiest, D. M. Burland, M. C. Jurich, V. Y. Lee, R. D. Miller, W. Volksen, *Science* **1995**, 268, 1604-6; b) R. D. Miller, D. M. Burland, M. Jurich, V. Y. Lee, C. R. Moylan, J. I. Thackara, R. J. Twieg, T. Verbiest, W. Volksen, *Nonlinear Optics* **1996**, 15, 343-50
- [45] J. Fabian, R. Zahradnik, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 693-710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 677-94
- [46] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1976**, 66, 2664-68
- [47] B. Levine, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 37, 516-20
- [48] K. Clays, N. J. Armstrong, M. C. Ezenyilimba, T. L. Penner, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1032-36
- [49] F. Embs, D. Funhoff, A. Laschewsky, U. Licht, H. Ohst, W. Prass, H. Ringsdorf, G. Wegner, R. Wehrmann, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 25-31
- [50] E. E. Havinga, P. van Pelt, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1979**, 83, 816-21
- [51] P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **1962**, 8, 21-2
- [52] J. Zyss, persönliche Mitteilung
- [53] M. Blenkle, *Dissertation*, TU Braunschweig **1994**

- [54] P. Boldt, M. Blenkle, I. Cabrera, D. Lupo, W. Hickel, *Nonlinear Optics* **1994**, 8, 173-182
- [55] D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 637-51; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 690-703
- [56] W. Hickel, *Hoechst High Chem Magazin* **1994**, 14, 50-5
- [57] P. Boldt, M. Blenkle, I. Cabrera, D. Lupo, W. Hickel, *Nonlinear Optics* **1994**, 8, 173-82
- [58] Y. L. Gol'dfarb, V. P. Litvinov, S. A. Ozolin, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **1965**, 486-91
- [59] F. de Jong, M. J. Janssen, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 1645-48
- [60] E. Jones, I. M. Moodie, *Tetrahedron* **1965**, 21, 2413-20
- [61] F. M. Stoyanovich, B. P. Fedorov, *J. Org. Chem. USSR (Eng. Transl.)* **1965**, 1, 1296-304
- [62] Y. Mazaki, K. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3315-18
- [63] N. Sato, Y. Mazaki, K. Kobayashi, T. Kobayashi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 765-71
- [64] A. Bugge, *Acta Chem. Scand.* **1969**, 23, 2704-10
- [65] L. Brandsma, H. Verkruijsse, *Preparative Polar Organometallic Chemistry 1*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo, **1987**, Bd. 1
- [66] A. Bugge, *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 63-9
- [67] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1987**, 3. Aufl.
- [68] L. Testaferri, M. Tiecco, P. Zanirato, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 3392-5
- [69] A. Bugge, *Chem. Scr.* **1973**, 3, 190-2
- [70] A. I. Shatenshtein, A. G. Kamrad, I. O. Shapiro, J. I. Ranneva, E. N. Zvjagintseva, *Docl. Acad. Nauk. SSSR* **1966**, 168, 346-353; [*Chem. Abstr.* **1966**, 65, 8695g]
- [71] H. Hartmann, S. Scheithauer, *J. Prakt. Chem.* **1969**, 311, 827-43
- [72] S. Scheithauer, H. Hartmann, R. Mayer, *Z. Chem.* **1968**, 8, 181-83
- [73] G. Bourhill, persönliche Mitteilung
- [74] A. J. Fatiadi, *Synthesis* **1986**, 249-84
- [75] O. F. Beumel Jr., W. N. Smith, B. Rybalka, *Synthesis* **1974**, 43-5
- [76] G. Jones, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1129-30
- [77] C. Osuch, R. Levine, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 1723-25
- [78] S. Adam, *Tetrahedron* **1994**, 50, 3327-32
- [79] C. Ernst, *Diplomarbeit*, TU Braunschweig, **1995**
- [80] Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, **1986**, 16. Aufl.
- [81] T. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1991**, 2. Aufl.
- [82] M. G. Hutchings, I. Ferguson, D. J. McGeein, J. O. Morley, J. Zyss, I. Ledoux, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 171-76
- [83] H. Zimmer, L. F. Audrieth, M. Zimmer, R. A. Rowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 790-3
- [84] A. Bugge, *Acta Chem. Scand.* **1971**, 25, 27-34

- [85] S. Tiele, *Examensarbeit*, TU Braunschweig, **1994**
- [86] W. Tam, L.-T. Cheng, J. D. Bierlein, L. K. Cheng, Y. Wang, A. E. Feiring, G. R. Meredith, D. F. Eaton, J. C. Calabrese, G. L. Rikken in *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives*, Hrsg.: S. Marder, J. E. Sohn, G. D. Stucky, American Chemical Society, Washington, 1991, S. 158-169
- [87] R. D. Miller, V. Y. Lee, C. R. Moylan, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1023-32
- [88] H. Junek, M. Klade, H. Sterk, W. Fabian, *Monatsh. Chem.* **1988**, 119, 993-1010
- [89] S. A. M. Metwally, G. M. El Naggar, M. I. Younis, T. I. El-Emary, M. H. Elnagdi, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 1037-40
- [90] W. Walter, *Chem. Ber.* **1902**, 35, 1320-1
- [91] M. M. Sallam, M. A. Ibrahim, M. H. Elnagdi, K. U. Sadek, *J. Prakt. Chem.* **1985**, 327, 333-6
- [92] S. Chatterjee, *J. Chem. Soc. (B)* **1969**, 725-29
- [93] H. Junek, *Monatsh. Chemie*, **1965**, 96, 1421-6
- [94] H. Junek, H. Aigner, *Z. Naturforsch.* **1970**, 25b, 1423-6
- [95] H. Junek, H. Aigner, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 914-21
- [96] H. Junek, H. Sterk, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 40, 4309-10
- [97] S. Ramaswamy, A. C. Oehlschlager, *Tetrahedron* **1991**, 47, 1145-56
- [98] H. Aigner, H. Junek, H. Sterk, *Monatsh. Chemie* **1970**, 101, 1145-8
- [99] H. Aigner, H. Junek, H. Sterk, *Monatsh. Chemie* **1970**, 101, 1145-8
- [100] H. Fischer-Colbrie, H. Aigner, H. Junek, *Monatsh. Chemie* **1975**, 106, 743-53
- [101] H. Junek, M. Klade, *Dyes and Pigments* **1988**, 9, 393-9
- [102] vgl. Ref. [101] und dort zitierte Patente
- [103] H. Junek, A. Hermetter, H. Fischer-Colbrie, H. Aigner, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 32, 2993-6
- [104] H. Junek, H. Fischer-Colbrie, A. Hermetter, *Z. Naturforsch.* **1977**, 32b, 898-903
- [105] J. Griffiths, *Chem. Br.* **1986**, 22, 997-1000
- [106] G. Kämpf, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1987**, 35, 255-62
- [107] H. Junek, M. Klade, H. Sterk, W. Fabian, *Monatsh. Chem.* **1988**, 119, 993-1010
- [108] R. Stolle, G. Bach, I. Wolf (VEB Filmfabrik Wolfen), *Patent Ger. (East)*, 1978; [CA **1979**, 90 88747r]
- [109] R. Stolle, G. Bach, I. Wolf, *DDR-Patent* 131178, **1977**
- [110] H. Junek, M. Klade, P. Biza, M. Geringer, H. Sterk, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 741-44
- [111] H. Junek, P. Biza, M. Geringer, *Monatsh. Chem.* **1992**, 123, 581-5
- [112] H.-G. Löhr, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 65-72
- [113] M. Takagi, K. Ueno, *Topics Curr. Chem.* **1984**, 121, 39-65
- [114] R. Dworczak, H. Glaser, P. Biza, H. Junek, *Dyes and Pigments* **1993**, 21, 75-86
- [115] R. Dworczak, W. M. F. Fabian, H. Sterk, C. Kratky, H. Junek, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 7-14
- [116] B. Trathnigg, G. Uray, *Angew. Makromol. Chem.* **1979**, 79, 223-36
- [117] J. F. Bunnett, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 731-734; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, 1, 225-235
- [118] E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3253-70

- [119] H. Junek, M. Klade, *Dyes and Pigments* **1988**, 9, 393-9
- [120] A. K.-Y. Jen, V. P. Rao, K. Y. Wong, K. J. Drost, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 90-2
- [121] K. J. Drost, V. P. Rao, A. K.-Y. Jen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 369-71
- [122] G. G. Cox, C. J. Moody, D. J. Austin, A. Padwa, *Tetrahedron* **1993**, 49, 5109-26
- [123] A. Rössler, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, **1998**
- [124] K. A. Bello, L. Cheng, J. Griffiths, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 815-18
- [125] G. A. Reynolds, J. F. Tinker, *U.S.-Patent 2 743 279* (**1953**)
- [126] J. DeRuiter, D. A. Carter, W. S. Arledge, P. J. Sullivan, *J. Heterocyclic Chem.* **1987**, 24, 149-53
- [127] T. Tsumaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1931**, 6, 1-9
- [128] H. Stenzel, *U.S. Patent 2 700 670* (**1955**)
- [129] R. H. Wiley, P. Wiley in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds - Pyrazolones, Pyrazolidones and Derivatives*, Interscience, New York, 1964, S. 123-130
- [130] F. Haflinger, R. Pfister, *U.S. Patent 2 835 677* (**1958**)
- [131] J. L. Vennerstrom, T. J. Holmes Jr., *J. Med. Chem.* **1987**, 30, 563-7
- [132] A. Fatiadi, *Synthesis* **1987**, 959-73
- [133] R. Dworczak, W. M. F. Fabian, P. Biza, M. Weikmann, H. Junek, *Dyes and Pigments* **1995**, 297-315
- [134] D. S. Acker, W. R. Hertler, R. J. Harder, W. Mahler, L. R. Melby, R. E. Benson, W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6408-9
- [135] D. S. Acker, W. R. Hertler, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3370-479
- [136] B. P. Bespalov, V. V. Titov, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1975**, 44, 1091-108
- [137] F. Gutmann, L. E. Lyons, *Organic Semiconductors*, Krieger Publishing Co., Malabar, FL, **1981**, Teil A, S. 463
- [138] V. Kampars, O. Neilands, *Russ. Chem. Rev., Engl. Transl.* **1977**, 46, 503-13
- [139] W. R. Hertler, H. D. Hartzler, D. S. Acker, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3387-92
- [140] B. P. Bespalov, V. V. Titov, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1975**, 44, 1091-108
- [141] H. E. Katz, K. D. Singer, J. E. Sohn, C. W. Dirk, L. A. King, H. M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6561-3
- [142] V. P. Rao, A. K.-Y. Jen, K. Y. Wong, K. J. Drost, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1118-20
- [143] V. P. Rao, A. K.-Y. Jen, K. Y. Wong, K. J. Drost, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1747-50
- [144] V. P. Rao, K. Y. Wong, A. K.-Y. Jen, R. M. Mininni, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1993**, 2025, 156-61
- [145] B. P. Bespalov, A. A. Pankratov, V. V. Titov, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1972**, 8, 1701-5
- [146] B. P. Bespalov, E. V. Getmanova, A. A. Pankratov, V. N. Lisyutenko, *Optika i Spektroskopiya (Opt. Spectrosc., Engl. Transl.)* **1976**, 41, 983-9
- [147] B. P. Bespalov, A. A. Pankratov, *Khim. Vysokikh Energii (High Energy Chem., Engl. Transl.)* **1974**, 8, 412-7

- [148] B. P. Bespalov, A. A. Pankratov, V. V. Titov, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1974**, *10*, 1072-7
- [149] B. P. Bespalov, V. V. Titov, A. A. Pankratov, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1974**, *10*, 137-8
- [150] B. P. Bespalov, E. V. Getmanova, A. A. Pankratov, V. V. Titov, *Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl.)* **1976**, *12*, 1343-7
- [151] B. P. Bespalov, E. V. Getmanova, V. V. Titov, A. A. Pankratov, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1978**, *14*, 318-22
- [152] B. P. Bespalov, V. V. Titov, E. V. Getmanova, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *22*, 1867-70
- [153] Z. P. Povet'eva, L. A. Chetkina, B. P. Bespalov, *J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)*, 386-90
- [154] B. P. Bespalov, *J. Org. Chem USSR (Engl. Transl.)* **1980**, *16*, 736-40
- [155] E. G. Popova, L. A. Chetkina, B. P. Bespalov, *J. Struct. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1981**, *22*, 586-9
- [156] A. A. Sporer, *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 983-91
- [157] M. Szablewski, P. R. Thomas, A. Thornton, D. Bloor, G. H. Cross, J. M. Cole, J. A. K. Howard, M. Malagoli, F. Meyers, J.-L. Brédas, W. Wenseleers, E. Goovaerts, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3144-54
- [158] R. E. Long, R. A. Sparks, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 932-3
- [159] M. Szablewski, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 954-6
- [160] G. J. Ashwell, S. C. Wallwork, *Acta Crystallogr.* **1976**, *B35*, 1648-51
- [161] S. R. Marder, D. N. Beratan, L.-T. Cheng, *Science* **1991**, *252*, 103-6
- [162] G. J. Ashwell, G. Jefferies, E. J. C. Dawnay, A. P. Kuczynski, D. E. Lynch, Y. Gongda, D. G. Bucknall, *Mater. Chem.* **1995**, *5*, 975-80
- [163] G. J. Ashwell, E. J. C. Dawnay, A. P. Kuczynski, M. Szablewski, I. M. Sandy, M. R. Bryce, A. M. Grainger, M. Hasan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**, *86*, 1117-21
- [164] J. Rase, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, **1997**
- [165] B. P. Bespalov, E. V. Getmanova, A. A. Pankratov, V. V. Titov, *Khim. Geterotsiklicheskikh Soedinenii (Chem. Heterocyclic Comp. Engl. Transl.)* **1976**, *12*, 1633-9
- [166] A. K.-Y. Yen, Y.-J. Liu, Y. Cai, V. P. Rao, L. R. Dalton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2711-2
- [167] M. Dörr, R. Zentel, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **1994**, *15*, 935-42
- [168] K. D. Singer, H. E. Katz, J. E. Sohn, C. W. Dirk, L. A. King, H. M. Gordon, *J. Opt. Soc. Am. B.*, **1989**, *6*, 1339-50
- [169] N. F. Phelan, M. Orchin, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 633-7
- [170] S. Dähne, *Chimia* **1991**, *45*, 288-96
- [171] G. Bourhill, J.-L. Brédas, L.-T. Cheng, S. R. Marder, F. Meyers, J. W. Perry, B. G. Tiemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2619-20
- [172] Y. Kubo, K. Yoshida, M. Adachi, S. Nakamura, S. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2868-73
- [173] V. P. Rao, K. Y. Wong, A. K.-Y. Jen, K. J. Drost, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2210-12
- [174] R. J. Twieg, D. M. Burland, J. L. Hedrick, V. Y. Lee, R. D. Miller, C. R. Moylan,

- W. Volksen, C. A. Walsh, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, 328, 421-31
- [175] M. Barzoukas, D. Josse, J. Zyss, P. Gordon, J. O. Morley, *Chem. Phys.* **1989**, 139, 359-62
- [176] D. W. Robinson, H. Abdel-Halim, S. Inoue, M. Kimura, D. O. Cowan, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 3427-32
- [177] A. K.-Y. Jen, V. P. Rao, K. J. Drost, K. Y. Wong, M. P. Cava, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2057-8
- [178] A. K.-Y. Jen, V. P. Rao, K. J. Drost, Y. M. Cai, R. M. Mininni, J. T. Kenney, E. S. Binkley, L. R. Dalton, S. R. Marder, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1994**, 2143, 30-40
- [179] Die Messung der EO-Koeffizienten (r_{33}) wurde am Institut für Physikalische Chemie (Arbeitskreis Prof. Bräuchle) der LMU München von G. Bourhill, Y. Jin, R. Kammler und C. Müller durchgeführt
- [180] Die SHG-Koeffizienten (d_{33}) wurden von K. Meerholz und R. Dietrich am Institut für Physikalische Chemie (Arbeitskreis Prof. Bräuchle) der LMU München bestimmt
- [181] Y. Levy, M. Dumont, E. Chastaing, P. Robin, P. A. Chollet, G. Gadret, F. Kajzar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, 4, 1-19
- [182] R. Kammler, G. Bourhill, Y. Jin, C. Bräuchle, G. Görlitz, H. Hartmann, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 945-7
- [183] R. Dietrich, K. Meerholz, C. Bräuchle, J. Wichern, P. Boldt, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 280, 119-26
- [184] M. Mortazavi, K. Song, H. Yoon, I. McCulloch, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1994**, 35, 198-9
- [185] G. H. Cross, D. Bloor, T. L. Axon, M. Farsari, D. Gray, D. Healy, M. Swann, M. Szablewski, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1994**, 2285, 11-6
- [186] J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices*, Academic Press, Boston, **1994**
- [187] R. Dietrich, *Dissertation*, LMU München, **1998**
- [188] M. Dörr, R. Zentel, P. Boldt, J. Wichern, M. Eich, M. Sprave, J. Vydra, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1995**, 2527, 105-15
- [189] J. Wichern, P. Boldt, S. Zippel, M. Dörr, R. Zentel, C. Bräuchle, R. Dietrich, K. Meerholz, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1996**, 2852, 2-10
- [190] M. Dörr, R. Zentel, R. Dietrich, K. Meerholz, C. Bräuchle, J. Wichern, S. Zippel, P. Boldt, *Macromolecules* **1998**, 31, 1454-65
- [191] Die Polymersynthesen wurden von M. Dörr (Institut für Organische Chemie, Universität Mainz, Arbeitskreis Prof. Zentel) durchgeführt
- [192] M. Dörr, *Dissertation*, Universität Mainz, **1996**
- [193] M. Dörr, R. Zentel, M. Sprave, J. Vydra, M. Eich, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 225
- [194] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**, 3. Aufl.
- [195] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, Springer Verlag, Berlin, **1990**, 3. Aufl.
- [196] D. D. Perrin, W. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, London, **1980**, 2. Aufl.

- [197] L. Testaferri, M. Tiecco, P. Zanirato, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 3392-5
- [198] S. Adam, *Tetrahedron* **1994**, 50, 3327-32
- [199] Y. L. Gol'dfarb, M. A. Kalik, M. L. Kirmalova, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1959**, 29, 2003-10
- [200] S. N. Huckin, L. Weiler, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1082-7

7 Abkürzungen

BLA	Bindungslängenalternanz
BuLi	n-Butyllithium
CT	charge-transfer
DHP	3,4-Dihydro-2 <i>H</i> -pyran
DK	Dielektrizitätskonstante
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	differential scanning calorimetry
EA	Elektronenaffinität
EO	elektrooptisch
FOM	figure of merit
1. HP	1. Hyperpolarisierbarkeit
HRS	Hyper-Rayleigh-Scattering
IP	Ionisationspotential
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
NIR	nahes Infrarot
NLO	nichtlineare Optik bzw. nichtlinear-optisch
NLOphor	NLO-aktiver Chromophor
PMMA	Polymethylmethacrylat
PPTS	Pyridinium- <i>p</i> -toluolsulfonat
py	Pyridin
SHG	second harmonic generation
TCNE	Tetracyanoethylen
TCNQ	7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan
TCQ	Tricyanochinodimethan
TCV	Tricyanovinyl
Tg	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydro-2 <i>H</i> -pyran
Vis	Spektralbereich des sichtbaren Lichts